

**Synthese und Charakterisierung von molekular geprägten
Polymeren für die Festphasenextraktion**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.
des Fachbereichs Chemie
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von
Frank Schneider
aus Hünxe

Tag der mündlichen Prüfung: 10.08.2005
Essen 2005

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Zellner

Referent: Prof. Dr. M. Ulbricht

Korreferent: Prof. Dr. H. W. Siesler

Hiermit bestätige ich, die Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ohne fremde Hilfe
angefertigt zu haben.

Frank Schneider

Die hier vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2002 bis Juni 2005 am Lehrstuhl für Technische Chemie II der Universität Duisburg-Essen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht angefertigt.

Ich danke:

Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht

für die Anregung zu dieser Arbeit, für die gewährte Freiheit bei der Durchführung, sowie für seine stete Diskussionsbereitschaft und großzügige Unterstützung,

Herrn Prof. Dr. H. W. Siesler

für die Übernahme des Korreferates,

Herrn Prof. Dr. S. A. Piletsky

für die Ermöglichung meines Auslandsaufenthaltes an der Cranfield University in Silsoe GB,

sowie allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die gute Arbeitsatmosphäre und die hilfreichen Diskussionen.

Ferner bedanke ich mich bei meinen Eltern, die mir durch ihre Unterstützung und Geduld privaten Rückhalt gaben.

I	Abkürzungsverzeichnis	VII
II	Symbolverzeichnis	VIII
III	Zusammenfassung	XI
1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Prinzip des molekularen Prägens	3
2.2	Komponenten und Methoden zur Synthese von MIPs	7
2.2.1	Funktionelle Monomere	7
2.2.2	Vernetzermomomere	10
2.2.3	Lösungsmittel	12
2.2.4	Polymerisationsverfahren	13
2.3	Porenstruktur von MIPs	17
2.4	Molekulares Prägen in Wasser	21
2.5	Festphasenextraktion	22
2.6	Poröse molekular geprägte Membranen	24
2.6.1	MIP-Membranen durch Phaseninversion	24
2.6.2	Dünnschicht-MIPs	25
2.6.3	Dünnschicht-MIP-Kompositmembranen	27
3	Ziel/Aufgabenstellung	30
4	Experimentelles	33
4.1	Vorversuche	33
4.1.1	Inhibitorabtrennung aus den Monomeren EDMA und MAA	33
4.1.2	Abschätzung der Hydrophobie dreier Herbizide mit Hilfe der Chromatographie	33
4.1.3	Bestimmung der Komplexbildungskonstante zwischen Templat und funktionellem Monomer mittels ^1H -NMR-Titration	34
4.1.4	HPLC Eluenten für die Herbizidauftrennung	35

4.2	Synthese und Charakterisierungen von Polymerpartikeln	36
4.2.1	Variation der Photopolymerisation/Einfluss auf die Polymereigenschaften	36
4.2.2	Polymerpräparation durch Photopolymerisation	37
4.2.3	Bulk-Polymerpräparation aus modifizierter Reaktionslösung	38
4.2.4	Fraktionierung von Polymerpartikeln	39
4.2.5	Ermittlung der notwendigen Extraktionszeit für die Reinigung der Polymerpartikel	39
4.2.6	Bestimmung der spezifischen Oberfläche, der Porenradienverteilung und des Porenvolumens von Polymerpartikeln im getrockneten Zustand	39
4.2.7	Bestimmung der Volumenquellung, der Lösungsmittelvolumenaufnahme, der relativen Porosität und des relativen Zwischenkornvolumens der Polymerpartikelpackung im gequollenen Zustand	40
4.2.8	Beobachtung der Partikelquellung unter dem Lichtmikroskop	43
4.3	Synthese und Charakterisierungen von Dünnschicht-MIP-Kompositmembranen	43
4.3.1	Ablösung des Photoinitiators von der Membranoberfläche	43
4.3.2	Einfluss der Initiierung auf die Membranbeschichtung	43
4.3.3	Membranfunktionalisierungen als Funktion der Belichtungszeit und Bestimmung des Funktionalisierungsgrades	44
4.3.3.1	Variation der stöchiometrischen Zusammensetzung des Reaktionsgemisches	46
4.3.3.2	Membranfunktionalisierung in Gegenwart der Base Triethylamin	46
4.3.4	REM-Aufnahmen	47
4.3.5	Bestimmung des Kontaktwinkels in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades	47
4.3.6	Ermittlung der Membranbeschichtungshomogenität	47
4.3.7	Verfahren der photometrischen Säuregruppenbestimmung auf der Membranoberfläche	48
4.3.8	Bestimmung saurer funktioneller Gruppen in der Polymerschicht mittels Säure-Base Rücktitration	48
4.3.9	Permeabilitätsmessungen der Membranen	49

4.4	Festphasenextraktion	51
4.4.1	Durchbruchskurven unterschiedlicher Membranen mit dem HPLC System	51
4.4.2	Potentiometrische pK_s -Wert Bestimmung der funktionellen Gruppen im Polymer	52
4.4.3	Charakterisierung der Bindungsstellen durch Fluoreszenz-Spektrometrie	53
4.4.4	Herbizid-Sorptionsmessungen für Polymerpartikel (Kurzzeit-Sorptionen)	53
4.4.5	Herbizid-Sorption und -Elution für Polymerpartikel (Langzeit-Sorptionen)	54
4.4.6	Herbizid-Sorptionskapazität von Polymerpartikeln unter dynamischen Bedingungen	54
4.4.7	Atrazin-Sorptionskapazität in Abhängigkeit von pH-Wert und Pufferkonzentration	55
4.4.8	Selektive Herbizidsorption von Kompositmembranen und Polymerpartikeln	56
4.4.9	Dynamische Herbizid-Sorptionsmessungen von BLANK/MIP- Kompositmembranen	57
4.4.9.1	Sorption von Atrazin zur Überprüfung der reproduzierbaren Membran- präparation	58
4.4.9.2	Sorption von Atrazin aus Lösungen mit variiertem Methanol/Wassergehalt	58
4.4.9.3	Variation des Atrazin Simazin Verhältnisses in der Sorptionslösung	58
4.4.10	Herbizid-Bindungskapazität durch dynamische Desorptionsmessungen	58
4.4.11	Ermittlung der Pufferkapazität der Waschlösungen	60
5	Ergebnisse	61
5.1	Vorversuche	61
5.1.1	Inhibitorabtrennung aus den Monomeren	61
5.1.2	Abschätzung der Hydrophobie der Herbizide mit Hilfe der Chromatographie	61
5.2	Präparation von Polymerpartikeln	62
5.2.1	Polymereigenschaften in Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen	63
5.2.2	Extraktion der Polymerpartikel	64

5.2.3	Fraktionierung der Polymerpartikel	65
5.2.4	Spezifische Oberfläche als Funktion der Partikelgrößenverteilung bei unterschiedlicher Polymerzusammensetzung	67
5.2.5	Porenvolumen als Funktion der Partikelgrößenverteilung	67
5.2.6	Porenvolumen, Porosität und Zwischenkornvolumen von Polymerpartikeln im gequollenen Zustand	68
5.3	Präparation von Dünnschicht-MIPs	73
5.3.1	Funktionalisierungsmethode	73
5.3.1.1	Einfluss der Vorbeschichtung der Membranoberfläche mit dem Photoinitiator	74
5.3.1.2	Dünnschicht-MIPs präpariert durch Photoinitiierung mit Benzophenon	77
5.3.1.3	Abhängigkeit von der Photoinitiatorkonzentration im Monomergemisch	78
5.3.1.4	Reproduzierbarkeit	80
5.3.2	Membranfunktionalisierungen als Funktion der Belichtungszeit	81
5.3.3	REM-Aufnahmen	85
5.3.4	Bestimmung der Porenradienverteilung	88
5.3.5	Kontaktwinkelbestimmung	90
5.3.6	Carboxylgruppenbestimmung	91
5.3.7	Permeabilitätsmessungen	93
5.4	Festphasenextraktion	96
5.4.1	Sorption von Atrazin aus Methanol (Polymerpartikel)	97
5.4.2	Sorption von Atrazin aus wässrigen Lösungen bei unterschiedlichen Verweilzeiten	99
5.4.3	Filterhalter als Membranmodul für die SPE	101
5.4.4	Durchbruchskurven mit Aceton und Atrazin als Analyten	102
5.4.5	Sorption von Herbiziden an unfunktionalisierten Membranen	108
5.4.6	Sorption von Atrazin aus Lösungen mit variiertem Methanol/Wassergehalt (Membranen)	109
5.4.7	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den Waschschrift	110

5.4.8	Sorptionskapazität für Atrazin in Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad	112
5.4.9	Sorptionskapazität für Atrazin als Funktion der Polymerzusammensetzung	114
5.4.10	Sorptionskapazität für Atrazin einer Polymerschicht präpariert in Acetonitril	116
5.5	Optimierung des Bindungsschrittes in der SPE – Vergleich von Dünnschicht-MIPs mit MIP-Partikeln	117
5.5.1	pK _S -Wert Bestimmung der funktionellen Gruppen im Polymer mittels heterogener Titration	117
5.5.2	Charakterisierung der Bindungsstellen mit Hilfe einer Fluoreszenzsonde	119
5.5.3	Sorption von Atrazin aus wässrigen Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert	120
5.5.4	Sorption von Atrazin aus wässrigen Lösungen mit variiertem Puffergehalt	123
5.5.5	Selektivität zwischen Atrazin und Simazin	125
5.5.6	Variation des Herbizidverhältnisses in der Sorptionslösung	125
5.5.7	Sorption von Atrazin aus Acetonitril/Puffer-Lösung	127
5.6	Optimierung des Waschschruttes in der SPE	128
5.6.1	NaCl-Waschlösung für ein Atrazin/Simazin-Gemisch	129
5.6.2	NaCl-Waschlösung für ein Atrazin/Desmetryn-Gemisch	133
5.6.3	Gebundene Atrazinmenge nach variierten Zusammensetzungen der Waschlösung	136
5.6.4	Erhöhung der Herbizid-Selektivität durch optimierte Waschlösung	141
5.7	Optimierung des Elutionsschrittes in der SPE	142
6	Diskussion	144
6.1	Partikelsynthese	144
6.2	Dünnschicht-MIP-Synthese	149
6.3	Evaluierung der Festphasenextraktion	161

6.4	Verteilung der Triazinherbizide zwischen flüssiger und fester Phase	163
6.5	Wechselwirkungen zwischen Templat und Funktionalschicht im Bindungsschritt der SPE	166
6.6	Vergleich zwischen MIP-Partikeln und Dünnschicht-MIPs	173
6.7	Wechselwirkungen zwischen Templat und Funktionalschicht im Wasch- und Elutionsschritt der SPE	182
7	Schlussfolgerungen/Ausblick	188
8	Literaturverzeichnis	192
9	Anhang	198
9.1	Ergänzung zum Kap. 5.1.2	198
9.2	Ergänzung zum Kap. 5.2	198
9.3	Ergänzung zum Kap. 5.2.4	199
9.4	Ergänzung zum Kap. 5.2.5	199
9.5	Ergänzung zum Kap. 5.2.6	200
9.6	Ergänzung zum Kap. 5.3.1	205
9.7	Ergänzung zum Kap. 5.4.3	205
9.8	Chemikalienliste	206
10	Poster, Vorträge und Veröffentlichungen	208
	Lebenslauf	210

Abkürzungen	Bezeichnungen
ADVN	2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril)
AIBN	2,2'-Azobis(isobutyronitril)
AMPS	2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure
BEE	Benzoinethylether
BET-Methode	Bestimmung der spezifischen Oberfläche (Brunauer Emmet Teller)
BP	Benzophenon
BLANK	nicht geprägt
Bulk	Hauptmasse (Kern)
Cl	Crosslinker (Vernetzer)
DMF	N,N'-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPA	1,4-Diacryloylpiperazin
EDMA	Ethylenglycolbismethylacrylat
FM	funktionelles Monomer
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HQME	Hydrochinonmonomethylether
IA	Itaconsäure
MAA	Methacrylsäure
MBAA	N,N'-Methylenbisacrylamid
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MIP	Molekular geprägte Polymere
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
PE	Polyethylen
PI	Photoinitiator
PP	Polypropylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
SPE	Festphasenextraktion
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
TMF	Transmembranfluss

Symbole	Erläuterungen
α	Trennfaktor
A_{Mem}	Membranfläche (cm ²)
A	Absorption
β	Massenkonzentration (mg/L)
B_o	Bodensteinzahl
c_{aus}	Acetonkonzentration am Ausgang (mol/L)
c_{ein}	Acetonkonzentration am Eingang (mol/L)
c	Konzentration (mol/cm ³)
d	Schichtdicke der Küvette (cm)
D_{ax}	axialer Diffusionskoeffizient (m ² /s)
DG	Funktionalisierungsgrad (μg/cm ²)
d_{Pore}	Porenradius (nm)
δ_d	Löslichkeitsparameter (Dispersion)
δ_p	Löslichkeitsparameter (polarer Anteil)
δ_h	Löslichkeitsparameter (Wasserstoffbrücken)
E	Extinktion
ε	molarer Extinktionskoeffizient (cm ² /mmol)
ε_p	Porosität im gequollenen Zustand (%)
FK_{Herb}	Bindungskapazität von fixiertem Herbizid (mmol/m ²)
$F(t)$	Verweilzeitsummenkurve
$[G]_0$	Gesamtkonzentration des Gastmoleküls (mol/L)
$[H]_0$	Gesamtkonzentration des Wirtsmoleküls (mol/L)
I	Strahlungsintensität (mW/cm ²)
J	transmembrane Fluss (L/m ² h)
k'_A	Kapazitätsfaktor von Atrazin
k'_S	Kapazitätsfaktor von Simazin
k'_D	Kapazitätsfaktor von Desmetryn
K_{ass}	Assoziationskonstante (L/mol)
L	Reaktorlänge (m)
λ	Wellenlänge (nm)
λ_{max}	Fluoreszenzmaximum (nm)

$\lg K_{OW}$	Oktan/Wasser Verteilungskoeffizient
L_P	Permeabilität ($L/m^2 \text{ h bar}$)
M	Molmasse (g/mol)
m	Masse (g)
m_0	Masse der Membran vor der Beschichtung (g)
m_{gr}	Masse der Membran nach der Beschichtung (g)
$m_{P,dry}$	Polymermasse vor Quellung (g)
m_P	Masse der Polymerpartikelpackung für die Sorptionsmessung (g)
m_{Mem}	Masse der Membran für die Sorptionsmessung (g)
$m_{sp,A}$	spezifisches Gewicht ($\mu g/cm^2$)
$m_{P,sw}$	Polymermasse nach Äquilibrierung (g)
n	Stoffmenge (mol/L)
$n(\text{Carboxyl})$	Stoffmenge saurer funktioneller Gruppen in der Polymerschicht ($mmol$)
$n(\text{NaOH})$	Stoffmenge Natronlauge ($mmol$)
$n(\text{HCl})$	Stoffmenge Salzsäure ($mmol$)
$n(\text{Carboxyl})_{Spez}$	Stoffmenge saurer funktioneller Gruppen bezogen auf Polymerschichtmasse ($mmol/g$)
$n_{a,sorp} \quad (n_{a,sorp})$	adsorbierte Stoffmenge Atrazin (Simazin oder Desmetryn) ($mmol$)
$n_{a,feed} \quad (n_{a,feed})$	Stoffmenge Atrazin (Simazin oder Desmetryn) in der Sorptionslösung vor (Zustrom) der Sorption ($mmol$)
n_{elute}	Stoffmenge Herbizid in der Elutionslösung ($mmol$)
$n_{Herb,feed}$	Stoffmenge Herbizid in der Sorptionslösung vor (Zustrom) der Sorption ($mmol$)
$n_{Herb,perm}$	Stoffmenge Herbizid in der Sorptionslösung nach (Permeat) der Sorption ($mmol$)
$n_{Herb,sorp}$	adsorbierte Stoffmenge Atrazin (Simazin oder Desmetryn) ($mmol$)
n_{Wasch}	Stoffmenge Herbizid in der Waschlösung ($mmol$)
$O_{Spez.} \quad (m^2/g)$	spezifische Oberfläche
O	Oberfläche der Membran (cm^2)
P	Polymerausbeute (%)
ρ_L	Dichte des Lösungsmittels (g/mL)
ρ_P	angenommene Dichte des trockenen Polymers (g/mL)
S	Selektivität zwischen Atrazin und dem äquivalenten Herbizid
SK_{Herb}	Herbizid-Sorptionskapazität ($mmol/m^2$)

$S_{\text{Spezf.}}$	spezifische Oberfläche der Polymerpartikel (m^2/g)
SK_{Herb}	Herbizid-Sorptionskapazität (mmol/m^2)
$S_{\text{M,Spezf.}}$	spezifische Oberfläche der Membran (m^2/g)
$S_{\text{M,Spezf.}}$	spezifische Oberfläche der Membran (m^2/g)
θ	Bedeckungsgrad (%)
θ	Kontaktwinkel ($^\circ$)
t	Zeit (min)
τ	Verweilzeit (min)
t_{Herb}	Retentionszeit der Herbizide (min)
t_{Aceton}	Retentionszeit von Aceton (min)
$\Delta\delta_{\text{obs}}$	chemische Verschiebung eines Signals (ppm)
$\Delta\delta_{\text{max}}$	maximale chemische Verschiebung bei vollständiger Komplexierung (ppm)
Q	Quellvermögen (%)
V	Volumen (cm^3)
ΔV_{P}	Volumenzunahme des Polymers (μL)
$V_{\text{P,sw}}$	Polymervolumen nach Äquilibrierung (μL)
$V_{\text{P,dry}}$	Polymervolumen vor Quellung (μL)
V_{Quell}	Volumenquellung (%)
V_{L}	Lösungsmittelvolumen in Polymer (mL)
V	Reaktorvolumens (mL)
\dot{v}	Volumenstrom (mL/min)
V_{Pore}	Porenvolumen mL/mg
w	lineare Strömungsgeschwindigkeit (m/s)
w_{m} (BEE)	relative Benzoineethylethergehalt auf der Membran (%)
X	Umsatz des Photoinitiators (%)
ZV	relatives Zwischenkornvolumen (%)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden MIP-Partikel (“Bulk-MIPs“) und MIP-Kompositmembranen (“Dünnschicht-MIPs“) aus möglichst identischen Reaktionsmischungen synthetisiert und charakterisiert. Da die Anwendung der Festphasenextraktion im wässrigen Medium erfolgte, die molekulare Prägung sich in reinem Wasser jedoch schwierig gestaltet, wurde die Präparation im organischen Lösungsmittel, welches ähnliche Eigenschaften wie Wasser besaß, durchgeführt.

Die reproduzierbare Präparation und strukturelle Charakterisierung der Polymerpartikel wurde zu Beginn dieser Arbeit durchgeführt. Im Anschluss daran wurde der Einfluss verschiedener Parameter auf die Dünnschicht-MIP-Präparation untersucht. Anhand ausgewählter Charakterisierungsmethoden wurde eine reproduzierbare Dünnschicht-MIP-Präparation etabliert. Die Untersuchung der Dünnschicht-MIPs startete bei der Betrachtung der Initiierung. Für die Dünnschicht-MIP-Präparation wurde auf den Membranen ein Photoinitiator adsorbiert, bevor sie in der Monomerlösung via UV-initiierte Polymerisation funktionalisiert wurden. Es wurden zwei verschiedene Initiatoren und der Einfluss unterschiedlicher Initiatorkonzentrationen miteinander verglichen. Der Einfluss der Membranmatrix (hydrophile vs. hydrophobe PP-Membran) auf die Präparation wurde zusätzlich untersucht. Die Quellfähigkeit der verschiedenen Funktionalschichten, auf Basis unterschiedlicher funktioneller Monomere, Vernetzermomere und Lösungsmittel, wurde durch Permeabilitätsmessungen evaluiert.

Um Eigenschaften verschiedener Herbizide, von denen Atrazin als Templatmolekül fungierte, zu differenzieren, wurden chromatographische Untersuchungen mit Hilfe einer RP-Säule an der HPLC durchgeführt. Des Weiteren wurden einige Kompositmembranen an der HPLC Durchbruchbeladungen und Verweilzeitmessungen unterzogen.

Die eigentlichen Untersuchungen zu allen drei Schritten der Festphasenextraktion (Sorption, Waschen und Elution) erfolgte an ausgesuchten Polymerzusammensetzungen. Hier wurde zunächst der Einfluss der Funktionalschichtdicke und des Monomerverhältnisses (funktionelles Monomer/Vernetzermonomer in der Funktionalschicht) auf die Atrazin-Sorptionskapazität untersucht. Aus Reaktionslösungen gleicher Zusammensetzung wurden dann Polymerpartikel und Dünnschicht-MIPs präpariert und miteinander bezüglich der Atrazin-Sorptionskapazität bei unterschiedlichen pH-Werten und Puffergehalten der Sorptionslösung und im Hinblick auf Strukturunterschiede verglichen. In weiteren Versuchen wurden die Waschbedingungen für eine Dünnschicht MIP-Kompositmembran optimiert und

anhand variiertter Eigenschaften der Waschlösungen physikalische und chemische Einflussgrößen auf die Herbizid-Funktionalschicht-Wechselwirkungen (MIP-Selektivität) betrachtet. Im Elutionsschritt wurde nach dem Waschschrift die auf der Membranoberfläche verbleibenden Herbizide entfernt.

Mit MIP-Kompositmembranen aus geeigneten Reaktionsmischungen wurden im Vergleich zur unmodifizierten Basismembran bis zehnfach höhere Bindungskapazitäten erhalten. Der Prägeeffekt war bereits während des Bindungsschrittes deutlich zu erkennen. Die Wahl einer an die Affinität der “Imprints“ für die Zielsubstanz angepassten Lösungsmittelzusammensetzung für den Waschschrift ist entscheidend für die Maximierung von MIP-Spezifität und -Selektivität. Unter optimalen Bedingungen können so substanz-spezifische und hochselektive Trennung mit hoher Geschwindigkeit realisiert werden.

1 Einleitung

Das aus der Natur bekannte elegante Prinzip der molekularen Erkennung hat viele Wissenschaftler inspiriert. Das "molekulare Prägen" von Polymeren, eine vernetzende Polymerisation funktioneller Monomere in Gegenwart eines "Templates", führt zu Materialien, in denen die Funktion biologischer Rezeptoren durch synthetische Polymere ("Molecularly Imprinted Polymers", MIPs) nachgebildet ist [1]. Damit lassen sich prinzipiell stabile, maßgeschneiderte Materialien für Affinitätstechnologien ohne eine biologische Komponente synthetisieren [2]. Einer der größten Vorteile der künstlichen gegenüber den natürlichen Rezeptoren ist die Vielfalt im molekularen Design, unter Berücksichtigung ausreichender Stabilität und Wirtschaftlichkeit. Aus dieser Vielfalt heraus lassen sich Stabilität, Flexibilität und andere Eigenschaften je nach Bedarf modellieren. Sogar funktionelle Gruppen, die in der Natur nicht vorkommen, können verwendet werden. Wenn weiterhin die Affinität von äußeren Stimuli (Belichtung, pH-Wechsel, elektrisches Feld oder weitere) beeinflusst werden soll, kann dies ebenfalls durch den Einbau von geeigneten funktionellen Gruppen erreicht werden. Das Spektrum der Funktionen ist damit weitaus größer als das der natürlich vorkommenden Rezeptoren [3]. Obwohl die Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindung, elektrostatische und unpolare Bindungen relativ schwach sind, werden beachtliche Selektivitäten erzielt, wenn all diese Wechselwirkungen kooperativ arbeiten. Dies wird durch eine räumliche Fixierung von funktionellen Gruppen im Rezeptor (typischerweise in einer konkaven Form) erreicht. Bislang konnten affine und selektive Rezeptoren erfolgreich für relativ kleine Gastmoleküle synthetisiert werden.

Folgenden Faktoren sind notwendig für eine akkurate molekulare Erkennung in synthetischen Rezeptoren:

1. Funktionalgruppen von Gast (Templat) und Rezeptor müssen komplementär zueinander sein.
2. Die Flexibilität der Konformation beider Komponenten sollte minimal sein.
3. Die Umgebungsbedingungen (v.a. Lösungsmittel, Temperatur) sollten angemessen eingestellt werden.

Es waren die Pionierarbeiten von Wulff, Shea, Mosbach und weiteren, welche die Methode des molekularen Prägens populär machten. Durch ein im Prinzip sehr einfaches Verfahren ließen sich konkave Rezeptorstrukturen auch in synthetischen Polymeren erhalten. Dabei wurde, ähnlich wie man es sich früher für die Bildung von Antikörpern vorstellte [4], um ein als Matrize (Templat) wirkendes Molekül herum vernetzend polymerisiert und anschließend dieses Molekül wieder herausgelöst. Zurück blieb im Polymer ein “Abdruck” (“Imprint”) mit zu Wechselwirkung befähigten funktionellen Gruppen in einer definierten räumlichen Anordnung [5]. Die Vernetzung des Polymers war notwendig, damit die abgebildete dreidimensionale Struktur auch nach dem Entfernen des Templats erhalten blieb. 1972 wurde das Prägen von organischen Polymeren erstmals von der Arbeitsgruppe G. Wulff [5;6] beschrieben.

Über das molekulare Prägen ist inzwischen vielfach zusammenfassend berichtet worden. Neben umfassenden Übersichten [1;7] existieren zahlreiche kürzere [2;8] oder sich mit speziellen Aspekten wie Haftgruppen [12;13], Chromatographie [9;10] oder Festphasenextraktion (SPE) [11] beschäftigende Artikel.

Trotz des enormen Potentials der Technologie für verschiedenste technische Problemlösungen sind praktische Anwendungen von MIPs bislang auf wenige spezielle Anwendungen mit sehr überschaubarem wirtschaftlichem Effekt beschränkt [14]. Für die Etablierung weiterer erfolgreicher Systeme sind die Entwicklung neuer Synthesemethoden und eine genauere Charakterisierung der erhaltenen MIPs mit sehr engem Bezug zu den Anforderungen der jeweiligen Anwendungstechnologien notwendig.

2 Grundlagen

2.1 Prinzip des molekularen Prägens

Das Konzept des molekularen Prägens lässt sich in folgenden drei Schritten zusammenfassen:

- 1) Bildung des Addukts zwischen den funktionellen Monermolekülen oder Makromolekülen und dem Templat
- 2) Vernetzende Polymerisation und/oder Fixierung dieses Addukts in einem festen Polymer und
- 3) Entfernung des Templats aus dem Polymer zur Freilegung der Rezeptorstellen ("Imprints").

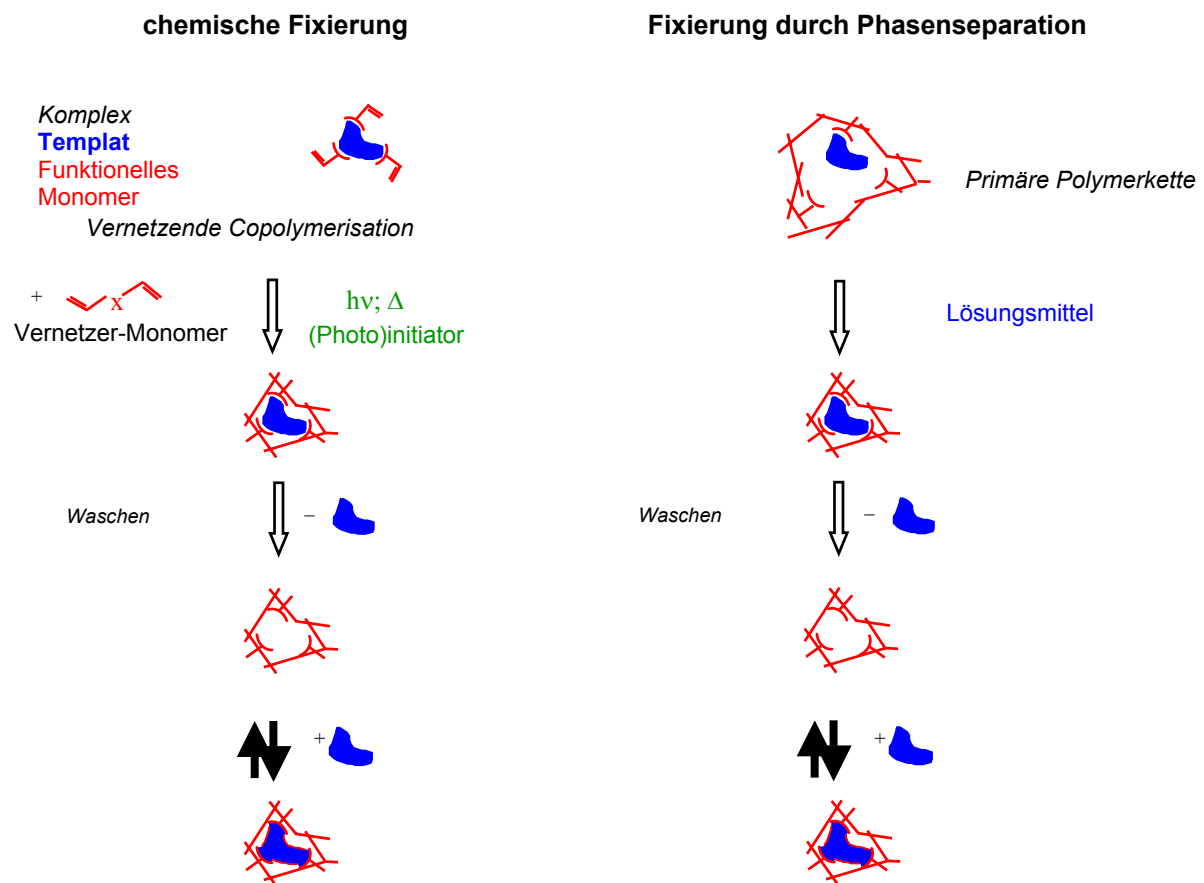


Abb. 2.1: Schematische Illustration des molekularen Prägens von Polymeren (Synthese bzw. Herstellung von MIPs). Links: Fixierung durch chemische Vernetzung, rechts: Fixierung durch Phasenseparation.

Das molekulare Prägen beruht auf zwei wesentlichen Grundlagen. Die bisherige Auffassung über das molekulare Prägen war, dass die molekulare Erkennung auf Nanohohlräumen (“Imprints“) beruht, die während des Prägeprozesses durch die Anwesenheit des Templatmoleküls gebildet werden. Diesem Prinzip zufolge ist die Gestalt dieser Nanohohlräume komplementär zum Templatmolekül und die Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen im Rezeptor und dem komplementären Gastmolekül werden durch die räumlich fixierte Anordnung im “Imprint“ bestimmt. Die Wechselwirkungen zwischen funktionellen Gruppen des geprägten Polymers und dem Templat- bzw. Gastmolekül können entweder kovalent oder nichtkovalent sein. Inzwischen wurde gezeigt, dass sich das Konzept des “molekularen“ Prägens auch auf größere Template wie Proteine und sogar Zellen oder Kristalle anwenden lässt [15].

Kovalentes Prägen

Um hochspezifische Bindungsstellen mit definierter Form und funktionellen Gruppen in vorgegebener Anordnung zu erhalten, hat die Arbeitsgruppe Wulff die funktionellen Gruppen in polymerisierbarer Form kovalent an ein geeignetes Matrizenmolekül gebunden [16]. Hierfür haben sich z.B. Borsäuregruppen bewährt. Sie bilden mit hydroxylgruppensubstituierten Templaten stabile Ester (Abb. 2.2).

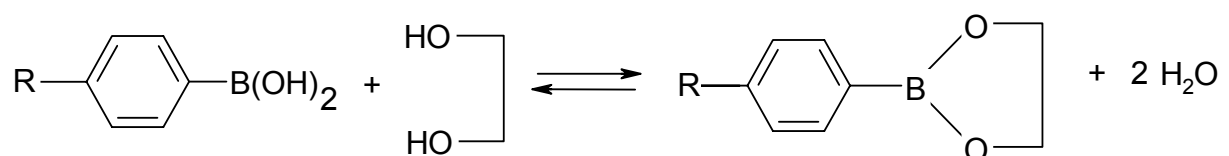


Abb. 2.2: Kovalente Wechselwirkungen für die Synthese von MIPs.

Kovalente Wechselwirkungen haben den Vorteil, dass die Haftgruppen während der Polymerisation eindeutig im Raum fixiert sind. Wenn es gelingt, einen hohen Anteil der Template wieder abzuspalten, sind kovalente Wechselwirkungen zum Prägen gut geeignet. Allerdings ist die Templatentfernung nach der Polymerisation schwierig und die Sorption und Elution des Gastmoleküls sind sehr langsam.

Nichtkovalentes Prägen

Die Arbeitsgruppe von Mosbach zeigte, dass eine kovalente Bindung zwischen Templat und funktionellem Monomer für das molekulare Prägen nicht notwendig ist, und dass auch nichtkovalente Wechselwirkungen ausreichend sind [17;18]. Prinzipiell kann jede Art von nichtkovalenten Wechselwirkungen (s. Abb. 2.3) effektiv für das molekulare Prägen genutzt werden [19].

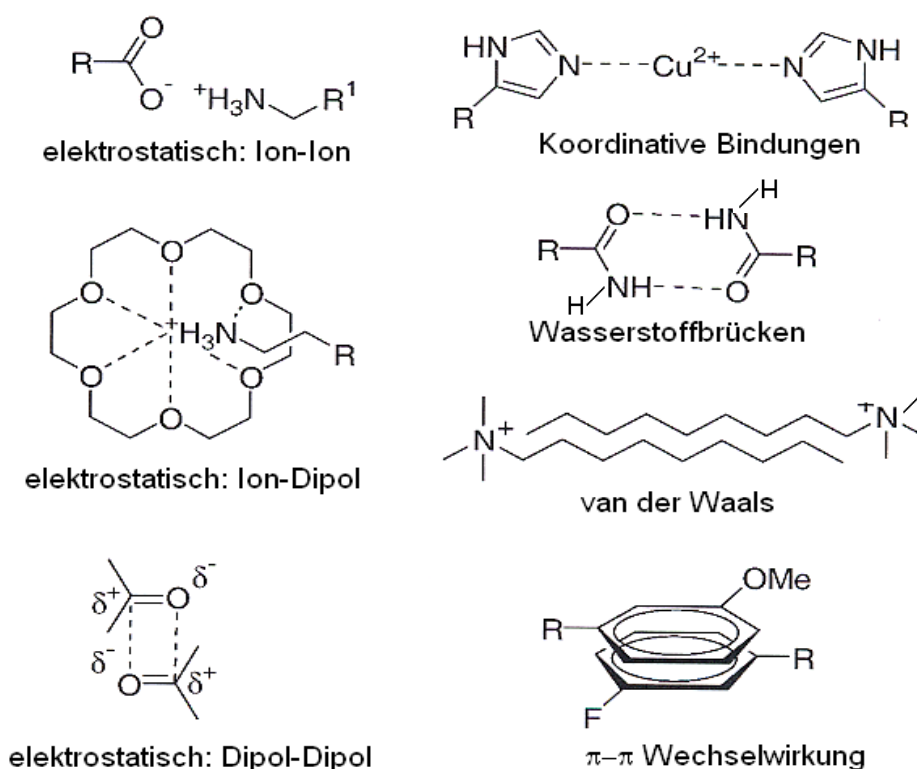


Abb. 2.3: Beispiele nichtkovalenter Wechselwirkungen [19].

Die freie Energie von elektrostatischen Wechselwirkungen ist proportional zur reziproken Distanz zwischen den Ladungen und richtungsunabhängig. Dieses sphärisch symmetrische Potential ist unvorteilhaft für eine präzise molekulare Erkennung (z.B. verglichen mit richtungs- und distanzabhängigen Wasserstoffbrückenbindungen). Somit sind elektrostatische Wechselwirkungen dienlich für das Prägen in polaren Lösungsmitteln wie Alkohol oder Wasser. Die Selektivität kann erhöht werden durch die Kombination mit anderen Wechselwirkungen (z.B. hydrophoben und Charge-Transfer-Wechselwirkungen) [20].

Die Wasserstoffbrückenbindung ist sehr adäquat für eine präzise molekulare Erkennung, da diese Bindung eine starke Abhängigkeit bezüglich Distanz und Ausrichtung zwischen

Funktionalgruppe und Templat besitzt. Folglich wurde eine Vielzahl von Monomeren mit funktionellen Gruppen (Carboxyl, Amino, Pyridin, Hydroxyl und Amidgruppen) gewählt, die komplementär zu denen des Templats waren. Zu beachten ist, dass die nichtkovalenten Wechselwirkungen (v.a. Beiträge von Wasserstoffbrückenbindung und elektrostatischer Wechselwirkungen) durch die pK_S -Werte beider Komponenten beeinflusst werden. Handelt es sich um eine starke Säure und eine starke Base, so wird das Proton vollständig von der Säure zur Base transferiert und das Addukt bildet sich aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen. Diese Art von Wechselwirkungen ist unvorteilhaft für eine präzise molekulare Erkennung, da die Bindungsstärke einzig durch die Distanz der beiden Komponenten voneinander bestimmt wird (vgl. oben). Bei der Kombination von Säuren und Basen mit geringerer Stärke existiert das Proton zwischen ihnen, so dass eine Wasserstoffbrückenbindung dominiert. Unter diesen Bedingungen ist die molekulare Erkennung am effizientesten. Sind die Säure und die Base zu schwach, so ist die Wechselwirkung zwischen ihnen zu klein für einen ausreichenden Prägemechanismus.

Es können neben ionischen Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen auch van der Waals-Wechselwirkungen zwischen nichtpolaren Segmenten des Templatmoleküls und der MIP-Matrix zur Bindung beitragen. Ihr Anteil an den Wechselwirkungen ist jedoch schwierig zu messen. Bei polaren Templaten wird mit steigendem Wassergehalt im Lösungsmittel eine Abnahme der Bindungskapazität beobachtet, während Template mit geringerer Polarität stärker gebunden werden. Der gesteigerte Rückhalt ist auf einen Trennmechanismus am geprägten Polymer infolge hydrophober Wechselwirkungen zum Templatmolekül zurückzuführen. Einige Beispiele zeigten, dass mit steigendem Puffergehalt in der wässrigen Phase die Bindungskapazitäten des geprägten Polymers und auch des nicht geprägten Polymers stiegen [21]. Das hat den Rückhalt aller hydrophoben Komponenten unter Verlust der Selektivität zur Folge. Die Möglichkeit einer Trennung der Template beruht jedoch darauf, dass neben dem unspezifischen hydrophoben Effekt zusätzlich auch hydrophobe Wechselwirkungen in den "Imprints", komplementär zu hydrophoben Domänen des Templats, auftreten können.

Die unspezifische Adsorption kann durch den Zusatz eines organischen Lösungsmittels reduziert werden. Dies wird z.B. bei der Verwendung von MIPs für die Festphasenextraktion angewandt. Im ersten Schritt erfolgt die unselektive Adsorption, bevor im zweiten Schritt durch das Herunterwaschen nicht spezifisch gebundener Substanzen das in den "Imprints" gebundene Templat auf der Oberfläche verbleibt und die Selektivität somit erhöht wird.

Es hängt von der Struktur des Templates ab, welche Wechselwirkungen jeweils die günstigsten sind. Bei nichtkovalenten Wechselwirkungen benötigt man einen erheblichen Überschuss an Haftgruppen in der Polymerisationsmischung, um im Gleichgewicht die Bindungsstellen im Templatmolekül vollständig abzusättigen. Auf diese Weise wird ein erheblicher Teil der Haftgruppen regellos eingebaut. Allerdings ist hier die Abspaltung der Templatmoleküle meist sehr leicht möglich, und auch die reversiblen Wechselwirkungen mit Substraten sind kinetisch nicht gehemmt und sehr schnell, was sich hervorragend für analytische Zwecke in Chromatographiematerialien eignet.

Einige experimentelle Ergebnisse weisen darauf hin, dass der Mechanismus der molekularen Erkennung auch auf die Einbindung von Templatclustern in die Bindungsstellen beruhen kann. Kürzlich wurde die Theorie in Erwägung gezogen, dass kovalent an die Bindungsstellen gebundene Templatmoleküle als Keimbildungspunkte für solche molekularen Cluster fungieren können [22].

2.2 Komponenten und Methoden zur Synthese von MIPs

Die wesentlichen Komponenten, die für die MIP-Synthese benötigt werden, sind (1) ein funktionelles Monomer, welches das Templat bindet (kovalent oder nichtkovalent), (2) Vernetzermomere, (3) unter Umständen ein Initiator, (4) Lösungsmittel für die Polymerisation (Porogen) und (5) Lösungsmittel (oder bindungsbrechende Reagenzien), die die Template aus dem Polymer entfernen. Im Weiteren wird die nichtkovalente Synthese bzw. Herstellung von MIPs diskutiert.

2.2.1 Funktionelle Monomere

Für das molekulare Prägen können alle Polymerisationstechniken (radikalisch, anionisch, kationisch und Kondensationspolymerisation) verwendet werden. Die einzige Notwendigkeit

sind Bedingungen, unter denen die wichtigsten Komponenten (Template, Vernetzermomere, nichtkovalente Addukte zwischen Monomer und Templat) unversehrt bleiben. Aufgrund der vielseitigen und einfachen Anwendbarkeit ist die radikalische Polymerisation die häufigste. Beim Prägen übernehmen die Haftgruppen verschiedene Funktionen. Nach der Polymerisation sollte das Templat aber möglichst vollständig abzuspalten sein. Eine sehr wichtige Funktion ist später dann die Wechselwirkung der Haftgruppen mit den zu bindenden Substraten, z.B. mit der Verbindung, die als Templat fungierte. Diese Wechselwirkung sollte kinetisch möglichst wenig gehemmt und reversibel sein, um z.B. schnelle chromatische Trennungen und Festphasenextraktion zu ermöglichen. Für das nichtkovalente Prägen werden Vinylmonomere mit entsprechenden funktionellen Gruppen entworfen und synthetisiert. Außerdem sind viele funktionelle Monomere kommerziell erhältlich. Diesen kommerziellen Monomeren sind Inhibitoren oder Stabilisatoren (z.B. Hydrochinone) zugesetzt, um eine längere Lagerung zu ermöglichen. Daher sollten kommerzielle Monomere vor der Verwendung für das molekulare Prägen destilliert oder auf anderem Wege gereinigt werden.

Die Bindungsstellen für Substrate sollten in der richtigen Nachbarschaftsbeziehung zueinander eingebaut werden. Daher werden möglicherweise mindestens zwei verschiedene funktionelle Gruppen im "Imprint" benötigt. Am Beispiel von Atrazin als Templatmolekül sollen diese Wechselwirkungen verdeutlicht werden. Atrazin besteht aus einem Triazinring und zwei Aminogruppen, die in aprotischen Lösungsmitteln allesamt Wasserstoffbrückenbindungen zu geeigneten Komponenten ausbilden können. Daher wird z.B. Methacrylsäure (MAA), die eine Carboxylgruppe für die Wasserstoffbrückenbindung besitzt, verwendet. Die Wasserstoffbrückenbindungen der beiden Aminogruppen werden unabhängig von einander gebildet (s. Abb. 2.4). Aufgrund dieser zwei Wechselwirkungen bilden Atrazin und Methacrylsäure einen flachen achttatomigen Chelatring, der durch verschiedene Tautomere stabilisiert wird. Studien (z.B. ^1H -NMR-Titrationsen) belegen, dass große Bindungskonstanten zwischen Templat und funktionellem Monomer in Lösung zu hohen Bindungsaffinitäten von Templatmolekülen im geprägten Polymer führen [23]. Die Bildung solcher Komplexe vor der vernetzenden Polymerisation ist die Voraussetzung für die Bildung von affinen Rezeptorstellen ("Imprints") im Polymer. Nicholls et al. belegten mit Hilfe der ^1H -NMR-Messungen, dass die Templat-Monomer-Wechselwirkungen während der Polymerisation beständig sind [24]. Als Ergebnis wird ein Polymer mit hoher Atrazinaffinität und -selektivität erhalten.

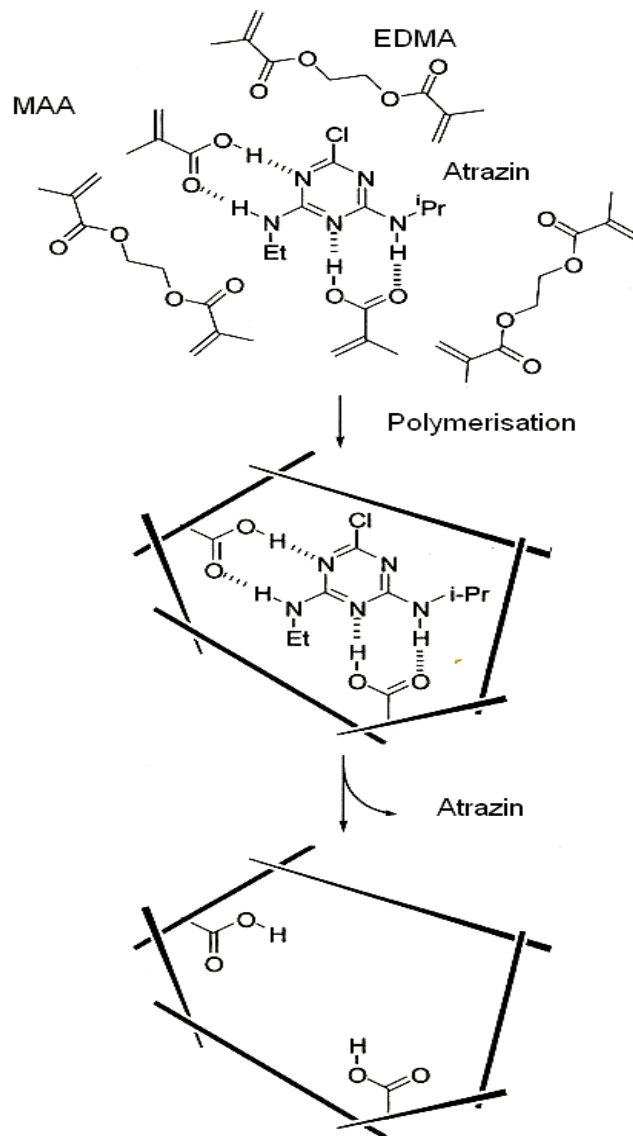


Abb. 2.4: Molekulares Prägen von Atrazin mit Hilfe von Methacrylsäure (MAA) als funktionelles Monomer [25].

Funktionelles Monomer/Templat-Verhältnis

Die Arbeitsgruppe von Nicholls publizierte auch eine Studie, in der MIPs mit Nikotin bei konstantem Vernetzer/funktionelles Monomer-Verhältnis geprägt wurden. Das zunächst geringe Monomer/Templat-Verhältnis zeigte keine signifikante Selektivität, was auf eine geringe Anzahl spezifischer "Imprints" zurückzuführen war [24]. Eine Erhöhung des Monomer/Templat-Verhältnisses bis zu einem bestimmten Punkt, welcher für jedes System bestimmt werden sollte, führte zu einer gesteigerten Selektivität. Beim Überschreiten dieses Optimums nahm die Selektivität infolge zunehmender unspezifischer Bindungsstellen wieder ab. Auf dieser Basis wurde ein Monomer/Templat-Verhältnis von 4:1 als optimal ermittelt.

Weiterführende Arbeiten zu den Templat-Monomer-Wechselwirkungen wurden mittels NMR-Studien von Selligren [26] und von Piletsky et al. auch durch Computersimulationen durchgeführt [27;28].

2.2.2 Vernetzermomere

Die Struktur des Polymernetzwerkes (Matrix) ist beim molekularen Prägen von entscheidender Bedeutung. Da die spezifische Hohlraumstruktur nicht durch niedermolekulare Moleküle, sondern durch die fixierte Konformation der Polymerketten bestimmt wird, kommt der Polymeroptimierung eine besondere Rolle zu. Dabei sind folgende Gesichtspunkte wichtig:

- i) Die Steifheit des Polymernetzwerkes lässt die Hohlräume auch nach dem Entfernen der Templatmoleküle ihre Form behalten und so eine hohe Selektivität aufweisen.
- ii) Eine gewisse Flexibilität der Polymerstruktur steht im Gegensatz zu Punkt a), ist aber für die Kinetik wesentlich, um eine schnelle Gleichgewichtseinstellung bei der Einlagerung des Substrats in den Hohlraum ("Imprint") zu erreichen.
- iii) Die mechanische Stabilität der Polymerpartikel ist für viele Anwendungen, z.B. in HPLC Säulen bei hohem Druck oder als Katalysator im Rührkessel, von besonderer Bedeutung.
- iv) Eine gute Zugänglichkeit möglichst vieler "Imprints" im hochvernetzten Polymer kann durch die aus dem Polymerisationsverfahren resultierende besondere Polymermorphologie erreicht werden.
- v) Die thermische Stabilität der Polymere ermöglicht ihre Verwendung bei höheren Temperaturen, bei denen die Kinetik häufig wesentlich günstiger ist.

Der entscheidende Faktor, um eine hohe Selektivität zu erreichen, ist die Art und die Menge des Vernetzermomers bei der Herstellung des makroporösen Polymers [29].

Für das molekulare Prägen in organischem Lösungsmittel wird häufig Ethylenglycoldimethacrylat (EDMA) verwendet. Ein typischer wasserlöslicher Vertreter ist das N,N'-Methylenbisacrylamid (MBAA). Die eigentliche Aufgabe dieser Monomere ist, die "Imprints" in der erwünschten Struktur zu fixieren. Außerdem sorgen sie für die Unlöslichkeit des geprägten Polymers in den verschiedensten Lösungsmitteln und gewährleisten somit erst eine praktische Anwendung. Durch die Verwendung verschiedener Vernetzermomere kann die Struktur der "Imprints" und deren chemische Umgebung variiert werden. Um ein effizientes Prägen zu gewährleisten, sollte die Reaktivität des Vernetzermomeres ähnlich der des funktionellen Monomers sein, da sonst bevorzugt eines der beiden Monomere im Copolymer eingebunden würde. Durch die Wahl des geeigneten Vernetzers sind die funktionellen Gruppen des funktionellen Monomers trotz einer statistischen Copolymerisation homogen im Polymernetzwerk verteilt. Das Stöchiometrieverhältnis zwischen Vernetzermonomer und funktionellem Monomer ist ebenfalls sehr wichtig. Ist das Verhältnis zu gering, befinden sich die Gastbindungsstellen so dicht nebeneinander, dass sie nicht unabhängig voneinander funktionieren können. In Extremfällen kann die Gastbindung an einer Seite vollständig durch die Gastbindung an der anderen Seite inhibiert werden. Außerdem wird mit einem zu geringen Vernetzeranteil keine Fixierung gewährleistet, d.h. es bilden sich eher zu wenig oder gar keine "Imprints". Ein sehr großes Verhältnis führt zu ungleichmäßiger Morphologie mit einer zu starren Struktur, aus der das Templat nicht mehr entfernt werden kann.

Es muss also immer ein Kompromiss gefunden werden zwischen einer starren Anordnung der Polymerketten, die eine hohe Selektivität gewährleisten, und einer guten Flexibilität, die für eine gute Zugänglichkeit der Hohlräume und eine schnelle Einstellung der Bindungsgleichgewichte notwendig ist.

Vernetzer/Monomer-Verhältnis

Beim nichtkovalenten Prägen muss das Verhältnis zwischen Vernetzer und funktionellem Monomer optimiert werden. Sellergren et al. zeigten am EDMA/MAA-System mit L-Phenylalanin als Templatmolekül die Abhängigkeit der Selektivität vom Monomerverhältnis im Copolymer [30]. Bis zu einem Anteil von etwa 30 mol% des funktionellen Monomers stieg die Selektivität. Bei weiterer Zunahme wurde der Anteil des Vernetzermomeres so weit reduziert, dass ein nicht mehr ausreichend starres Polymergerüst vorhanden war. Ein günstiges Molverhältnis in einem exemplarischen System zwischen Atrazin, MAA und

EDMA in Chloroform beträgt 1:3-5:25-30 [23]. Obwohl das Atrazin von zwei MAA Molekülen gebunden werden sollte (vgl. Abb. 2.4), ist das Molverhältnis in einer optimalen Reaktionsmischung etwa 4 (vgl. 2.2.1). Dadurch wird das Gleichgewicht in Richtung der Bildung des Atrazin-MAA-Addukts verschoben. Kürzlich berichteten einige Arbeitsgruppen über MIP-Partikel mit sehr geringem Vernetzer/funktionellem Monomer-Verhältnis, z.B. 1:1 [31].

2.2.3 Lösungsmittel

Eine triviale Aufgabe des Lösungsmittels ist, die Komponenten für die Polymerisation zu lösen. Es hat aber noch weit wichtigere Aufgaben. Eine davon ist die Erzeugung einer porösen Struktur im geprägten Polymer und somit ein Einfluss auf die Bildung der "Imprints". Die Entfernung des gebundenen Templates bzw. Gastes aus dem Polymer wird ebenso durch die Porosität unterstützt. Die Lösungsmittelmoleküle sind während der Polymerisation im Polymergel eingebunden und werden erst in der Nachbehandlung aus ihm entfernt. Während dieses Prozesses wird der Raum, den die Lösungsmittelmoleküle besetzten, als Poren im Polymer hinterlassen. Je mehr Lösungsmittelmoleküle während der Synthese eingebunden werden, desto poröser ist die resultierende Struktur des geprägten Polymergels. Bei allen anderen Polymermorphologien ist der Einfluss des Lösungsmittels weitaus komplexer. Polymere, die in Abwesenheit von Lösungsmitteln präpariert wurden, sind zu fest und dicht. Daher können aus ihnen im Anschluss an die Polymerisation die Templatmoleküle nur sehr schlecht extrahiert werden. Eine weitere Aufgabe des Lösungsmittels ist die Verteilung der Polymerisationswärme. Insbesondere bei radikalischen Polymerisationen in Substanz würde sich die Temperatur der Reaktionsmischung lokal stark erhöhen und unerwünschte Nebenreaktionen wären die Folge. Außerdem ist bei erhöhter Temperatur die effiziente Bildung von nichtkovalenten Monomer/Templat-Addukten verringert.

Die Wahl des Lösungsmittels ist von der Art des Prägens abhängig. Mit zunehmendem protischen Charakter des Lösungsmittels steigt dessen Tendenz der Ausbildung konkurrierender Wasserstoffbrückenbildungen zu den funktionellen Gruppen des Polymers. Das nichtkovalente Addukt zwischen funktionellem Monomer und Templat sollte jedoch nicht durch das Lösungsmittel gestört werden. Im aprotischen Lösungsmittel bilden die

Carboxylgruppen der Methacrylsäure und Acrylsäure Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Vielzahl basischer Templatmoleküle zu nichtkovalenten Addukten.

Welchen Einfluss das Lösungsmittel auf die Strukturkontrolle und die Morphologie von makroporösen Polymeren nehmen kann, wird z.B. von Kempe und Mosbach geschildert [32]. Das Lösungsmittel für die mobile Phase in der Festphasenextraktion sollte mit dem aus der Präparation identisch sein [33]. Eine mögliche Erklärung liegt im Zusammenhang zwischen den Bedingungen vor und während der Präparation und den Sorptionsbedingungen. So quellen Polymere in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlich stark, was Auswirkungen auf die Gestalt der "Imprints" und damit die Abstände funktioneller Gruppen zum Templatmolekül hat. Unter diesen Gesichtspunkten sollten Sorptionsmessungen im gleichen oder zumindest in sehr ähnlichen Lösungsmitteln durchgeführt werden, die auch für Präparation als Lösungsmittel (Porogen) verwendet wurden.

2.2.4 Polymerisationsverfahren

Radikalische Polymerisationen können durch Initiatoren gestartet werden, die thermisch zerfallen. Typische Initiatoren sind 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN) und 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) (ADVN). Um das nichtkovalente Addukt zwischen Templat und funktionellem Monomer effizient zu bilden, ist es wünschenswert die Polymerisation bei niedrigen Temperaturen durchzuführen. Daher sollte die thermische Initiierung durch UV-Initiierung der Zersetzung von AIBN bzw. ADVN oder den Einsatz spezieller UV-Initiatoren, z.B. so genannter α -Spalter wie Benzoinethylether, ersetzt werden. Für ihre Anregung wird langwelliges UV-Licht (ca. 350 nm) benötigt. Der Umsatz der Polymerreaktionen wird durch die Anzahl der Initiatorradikale und somit von der Belichtungszeit und -intensität bestimmt.

Molekularer Sauerstoff sollte aus der Reaktionsmischung entfernt werden, da er als Radikalfänger dient und die Polymerisation verlangsamt oder sogar stoppt. Hierfür haben sich Ausgasen der Reaktionslösung mit Stickstoff oder Argon als effektiv erwiesen.

Es existieren verschiedene Verfahren, feste Polymere zu präparieren (s. Abb. 2.5). Aus einer homogenen Reaktionslösung fallen Partikel aus oder es resultieren Gele bzw. Monolithe [34;35;36]. Gewöhnlich werden diese Bulk-Polymere nach ihrer Präparation gemörsert und

gesiebt. Da diese Prozedur meist zu uneinheitlichen Partikeln mit unterschiedlicher Größenverteilung führt, und da das Verfahren sehr zeitaufwendig und mit hohem Materialverlust verbunden ist, sollen an dieser Stelle kurz Alternativen vorgestellt werden.

Die gebräuchlichsten Methoden der Polymerpartikelpräparation sind die Emulsionspolymerisation und die Suspensionspolymerisation bzw. Dispersionspolymerisation. Die Emulsionspolymerisation führt zu einheitlichen Partikeln mit einem Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ [37]. Mit der Dispersions- und Suspensionspolymerisation lassen sich größere Partikel mit einer breiteren Größenverteilung herstellen, wobei durch letzteres Verfahren mit der Einstellung bestimmter Parameter die Partikelgröße ebenfalls kontrolliert werden kann. So wurden beispielsweise für die Präparation von Mikropartikeln mit mikro- oder makroporöser Porenstruktur Dispersionspolymerisationen [38;39] verwendet. In vielen Fällen dient im Polymerisationssystem Wasser als kontinuierliche Phase. Es solvatisiert die erhaltenen Polymerpartikel und dient auch als Temperaturregulierer während der Polymerisation. Prinzipiell können alle diese Verfahren für die Herstellung molekular geprägter Polymere verwendet werden, sofern nicht die Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Monomeren und den Templaten durch die wässrige Phase behindert werden. Koide et al. verwendeten z.B. stabile Komplexe aus Übergangsmetallen und chelatisierenden Monomeren in einer Öl/Wasser-Emulsion [40].

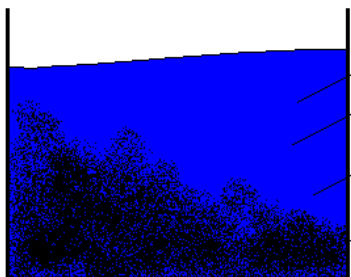
Die vielfältigsten Möglichkeiten, MIP-Partikel sowohl in wässriger als auch in nichtwässriger kontinuierlicher Phase zu präparieren, ermöglicht die Suspensionspolymerisation. Es werden Polymerpartikel mit Durchmessern zwischen 20 und 200 μm erhalten, die sich aufgrund ihrer einheitlichen Morphologie hervorragend für den Einsatz in Chromatographiesäulen eignen. Die disperse Phase enthält eine große Anzahl von Tröpfchen, in denen jeweils die Standardkomponenten für das molekulare Prägen (Templat, funktionelles Monomer, Vernetzermonomer, Initiator und porogenes Lösungsmittel) enthalten sind. Somit kann jedes einzelne Tröpfchen als Miniaturreaktor betrachtet werden. Durch den Zusatz von Tensiden bleiben diese Tröpfchen auch unter mechanischer Beanspruchung (z.B. Rühren) stabil. Trotz der Tatsache, dass Wasser viele nichtkovalente Wechselwirkungen stört, existieren zahlreiche Beispiele zur Präparation nichtkovalenter MIP-Partikel aus wässriger Suspensionspolymerisation [41–44]. In nahezu allen Fällen wurden starke ionische oder hydrophobe Wechselwirkungen oder deren Kombination zwischen Templat und Monomer genutzt. Im letzten Jahrzehnt sind zwei neuartige Suspensionspolymerisationsmethoden entwickelt worden. Eine ist die Suspensionspolymerisation in flüssigem Fluorkohlenwasserstoff [45;46;47] oder in Mineralöl [48] als kontinuierliche Phase, und die

andere ist eine Methode auf Basis einer Mehrstufenquellung und -polymerisation [49]. Die Arbeitsgruppe Mayes verglich diese unterschiedlichen Polymerisationsverfahren [50].

Die Dispersionspolymerisation startet von einer homogenen Lösung, die die Monomere, den Initiator und häufig einen geeigneten Stabilisator enthält. Das Polymer wächst bis zu einem gewissen Ausmaß, ab dem es nicht mehr ausreichend durch das Lösungsmittel solvatisiert werden kann und schließlich die Phasenseparation eintritt. Der zugesetzte Stabilisator verhindert eine Aggregation der Polymerpartikel. Dieses Verfahren unterscheidet sich von der häufig angewandten Bulk-Polymerisation durch die Morphologie der Polymerpartikel. Trotz der Tatsache, dass die Dispersionspolymerisation ein weit verbreitetes Verfahren für die Herstellung handelsüblicher Polymere ist, gibt es bisher lediglich nur einige wenige Beispiele für die Präparation von MIPs.

i) Bulk- und Fällungspolymerisation

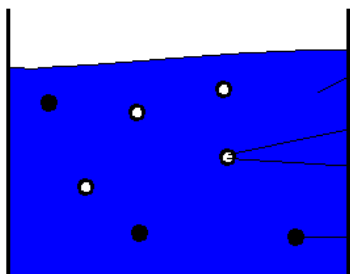
	Bulk-Polymerisation	Fällungspolymerisation
Monomere	hohe Konz.	niedrige Konz.
Lösungsmittel	5% - 15%	> 15%



The diagram shows a cross-section of a polymerization vessel. A dense, dark, granular layer of copolymer is forming at the bottom, while the upper portion of the vessel contains a clear liquid. Labels with leader lines point to the 'Lösungsmittel' (solvent) in the clear liquid, the 'Photoinitiator' (represented by small dots) distributed throughout, and the 'Copolymer' in the dark granular layer at the bottom.

ii) Suspensionspolymerisation
(Dispersionspolymerisation)

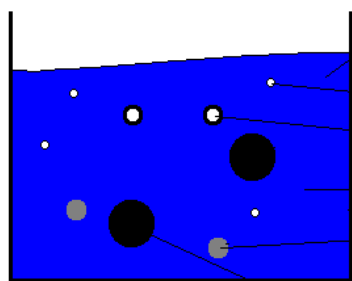
	Suspensions- polymerisation	Dispersionspolymerisation
Lösungsmittel	wässrig	organisch



The diagram shows a cross-section of a polymerization vessel. The liquid contains several small, dark, spherical particles. Labels with leader lines point to the 'Lösungsmittel' (solvent) in the liquid, the 'Photoinitiator' (small dots), 'Monomere' (small circles), and 'sphärische Copolymere (20 - 200 µm)' (spherical copolymers) which are the dark particles.

iii) Emulsionspolymerisation

Lösungsmittel
leere Mizelle
mit Monomeren gefüllte Mizelle
Photoinitiator
Mizelle mit wachsenden Ketten
Latexteilchen mit Copolymer (< 1 µm)



The diagram shows a cross-section of a polymerization vessel. The liquid contains various sized particles. Labels with leader lines point to the 'Lösungsmittel' (solvent) in the liquid, 'leere Mizelle' (empty micelles), 'mit Monomeren gefüllte Mizelle' (micelles filled with monomers), 'Photoinitiator' (small dots), 'Mizelle mit wachsenden Ketten' (micelles with growing chains), and 'Latexteilchen mit Copolymer (< 1 µm)' (latex particles with copolymer) which are the dark particles.

Abb. 2.5: Verschiedene Polymerisationsverfahren.

Die Nachteile dieser einheitlichen MIP-Partikel in ihrer Verwendung als Chromatographiematerialien sind der kinetisch gehemmte Stoffübergang aufgrund von Porendiffusion und die erschwerte Zugänglichkeit aller "Imprints". Daher ist die Funktionalisierung der Oberflächen von Trägermaterialien, die Herstellung von MIP-

Kompositmaterialien, ein möglicher Fortschritt. Hierbei werden Oberflächen prinzipiell aller Art (organisch, anorganisch, porös oder nichtporös) mit dem geprägten Polymer beschichtet. Zwei Verfahrensweisen können unterschieden werden. Das geprägte Polymer wird auf die Oberfläche gepfropft, indem es mit auf der Oberfläche befindlichen reaktiven Gruppen chemisch vernetzt wird. Alternativ kann die Präparation von MIPs direkt von der mit einem Initiator modifizierten Oberfläche aus gestartet werden. Carter und Rimmer synthetisierten Kern-Schale MIP-Partikel; hierfür verwendeten sie vernetzte Kolloidkerne aus Polystyrol, die in einer wässrigen Emulsionspolymerisation mit einer Funktionalschicht versehen wurden [51]. Die Arbeitsgruppe Sellergren verwendete als Basismaterial für die Präparation von geprägten Kompositpartikeln poröse und nichtporöse Kieselgelpartikel [52]. Eine detaillierte Beschreibung von Wegen zu MIP-Kompositmaterialien wird in Kap. 2.6 gegeben.

2.3 Porenstruktur von MIPs

Seit Beginn der Entwicklung sind als geprägte Polymere fast ausschließlich makroporöse Strukturen verwendet worden. Die ersten derartigen Polymere waren jedoch bei der Racematspaltung relativ wenig selektiv, und auch die thermische und mechanische Stabilität ließ noch zu wünschen übrig.

Der Zeitpunkt der Phasenseparation des Polymers (bzw. der dafür charakteristische Monomerumsatz) entscheidet über die Porosität der geprägten Polymere.

In hochkonzentrierten Lösungen wird ein monolithisches Polymer oder polymeres Gel erhalten, welches nahezu vollständig den Reaktionsraum ausfüllt (Bulk-Polymerisation). In einem verdünnten Reaktionssystem sind die wachsenden Polymerketten nicht in der Lage, das ganze Volumen des Reaktionsgefäßes auszufüllen, was letztendlich zu makroporösen Partikeln führt (Fällungspolymerisation). Bei noch weiterer Verdünnung des Reaktionsgemisches entstehen Mikrogele [53].

Während gewöhnliche vernetzte Polymere im Lösungsmittel quellen müssen, um zu einer Porosität zu gelangen, besitzen makroporöse Polymere auch im getrockneten Zustand eine permanente Porenstruktur. Diese Poren können sich beim nachträglichen Quellen verändern, bei hohen Vernetzungsgraden des Polymers bleiben sie aber in der Regel bestehen.

Die Porenstruktur ist für die Anwendung als Ionenaustauscher, für die Katalyse, in der Chromatographie und für die Sorption in der Festphasenextraktion von enormer Bedeutung. Die Porenradienverteilung hat direkten Einfluss auf die Anwendung des Materials. So können große Makroporen der Materialien konvektiv bei möglichst geringem Druckabfall durchströmt werden, während Meso- und Mikroporen mit einer großen spezifischen Oberfläche einhergehen, die für eine hohe Bindungskapazität sorgt.

Daher ist es wichtig, Details über den Mechanismus der Porenbildung zu betrachten. Der klassische Mechanismus der Porenbildung ist vom Lösungsmittel (Porogen) abhängig [54;55;56]. Wie bereits oben erwähnt (Kap. 2.2.3), tritt eine Phasenseparation ein, weil das Polymer aufgrund zunehmenden Vernetzungsgrades oder Molekulargewichtes die Löslichkeitsgrenze im Lösungsmittel erreicht hat. Es bilden sich gelartige Polymerkeime (Mikropartikel). Sobald sich die ersten Polymerkeime gebildet haben, drängen aus der Lösung die Monomere nach, da sie dort thermodynamisch besser solvatisiert werden als im Lösungsmittel (Porogen). Daher beginnen die Polymerkeime zu quellen. Die Polymerisation ist innerhalb dieser Polymerkeime aufgrund erhöhter Monomerkonzentration schneller als in der übrigen Lösung. Mit fortschreitender Reaktion vernetzen sich diese gequollenen Keime zu Clustern. Diese Cluster koagulieren mit weiteren Clustern, unter Bildung von Hohlräumen, in denen Lösungsmittel eingelagert ist. Fréchet und Svec untersuchten viele Faktoren, die Einfluss auf die Porenstruktur solcher vernetzter Polymere haben [55;57–61]. Dazu gehören die Polymerisationstemperatur, die Zusammensetzung des Lösungsmittels (Porogens) und der Anteil an Vernetzermonomer. Die Variation der Polymerisationstemperatur (durch z.B. durch die Strahlungsintensität für die Initiierung) verschob die durchschnittliche Porengröße um bis zu zwei Größenordnungen [55]. Generell gilt, dass mit steigender Temperatur (Strahlungsintensität) der Anteil kleinerer Poren steigt. Dies wird durch die Zunahme der Zahl der Polymerkeime hervorgerufen. Mit zunehmender Temperatur steigen die Anzahl der gebildeten Radikale und damit die Zahl der Polymerkeime. Die mittlere Clustergröße ist somit kleiner, mit kleineren Hohlräumen, was letztendlich zu einer Verschiebung der Porenradienverteilung führt. Der Temperatureinfluss kann bei sehr schlechten Lösungsmitteln aber auch einen gegenteiligen Effekt bewirken. Mit erhöhter Temperatur steigt die Löslichkeit des Polymers, was den Zeitpunkt der Phasenseparation verzögert und somit zu höheren Molekulargewichten führt. Daher sind die Cluster mit den dazwischen liegenden Poren größer. Bei sehr guten Lösungsmitteln ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Hier bestimmt allein die Anzahl der Polymerkeime die Porosität. Bei größeren Reaktionsgefäßen führt auch

ein Temperaturgradient innerhalb des Reaktionsgefäßes zu einer heterogenen Porenradienverteilung [62].

Neben der Temperatur kann die Güte des Lösungsmittels über die Porosität entscheiden. In schlechten Lösungsmitteln tritt eine frühe Phasenseparation ein, was zu großen Polymerisationskeimen und demzufolge zu großen Clustern mit großen Lücken (Poren) und letztlich geringer spezifischer Oberfläche führt. In guten Lösungsmitteln existieren viele kleine Polymerisationskeime aus denen kleine Clustern mit kleinen Lücken (Poren) und damit großer spezifischer Oberfläche resultieren [63].

Der Anteil des Vernetzers übt ebenfalls einen wichtigen Einfluss auf die Porosität aus. So reduziert ein hoher Vernetzeranteil die durchschnittliche Porengröße. Dies wird durch die Bildung hochvernetzter Kügelchen mit geringem Quellvermögen und reduzierter Tendenz zu Koagulation begründet. Die beträchtlich vernetzten Polymerisationskeime vermeiden daher ein Quellen infolge der Einlagerung von Monomer.

Wird beim Copolymerisationsweg die Reaktion rechtzeitig abgebrochen (vor der Ausbildung von Mikropartikel, s. Abb. 2.6), so sollte die Phasenseparation ausbleiben und es sollte lediglich Polymerisationsprägung stattfinden.

In der Arbeit von Kobayashi und Wang wurden geprägte Polymere durch Phaseninversion (Fällung) von Polymeren synthetisiert (vgl. Abb. 2.1, rechts) [64]. Die Abb. 2.1 und Abb. 2.6 sollen unter anderem verdeutlichen, welchen Einfluss die Gegenwart von Templatmolekülen – sowohl über die Synthese von Polymerketten als auch über die Beteiligung an der Phasenseparation – auf die Porosität (insbesondere den Mikroporenanteil) des Materials ausüben kann. Die Arbeitsgruppen Yoshikawa und Piletsky zeigten, dass das Prägen in mikroporösen Materialien einen Beitrag zur Verbindung von Poren leistete. Dieser Effekt führte zu signifikanten Permeabilitäten von MIP- aber nicht von BLANK-Membranen [65;66;67]. Zusätzlich erbrachten Porositätsdaten aus BET-Messungen den Beweis für einen signifikanten Mikroporenanteil im MIP, der beim BLANK Polymer nicht vorhanden war. Die Templatbindungen in den “Imprints“ reduzierte wesentlich die Gaspermeabilität, was auf eine Templatbindung an den Wänden von Mikroporen ($d < 2 \text{ nm}$) zurückzuführen sein sollte [68]. Ulbricht und Malaisamy berichteten für via Phaseninversion von Polymerblends hergestellte Materialien von einer erhöhten spezifischen Oberfläche von MIP- im Vergleich zu BLANK-Membranen [69].

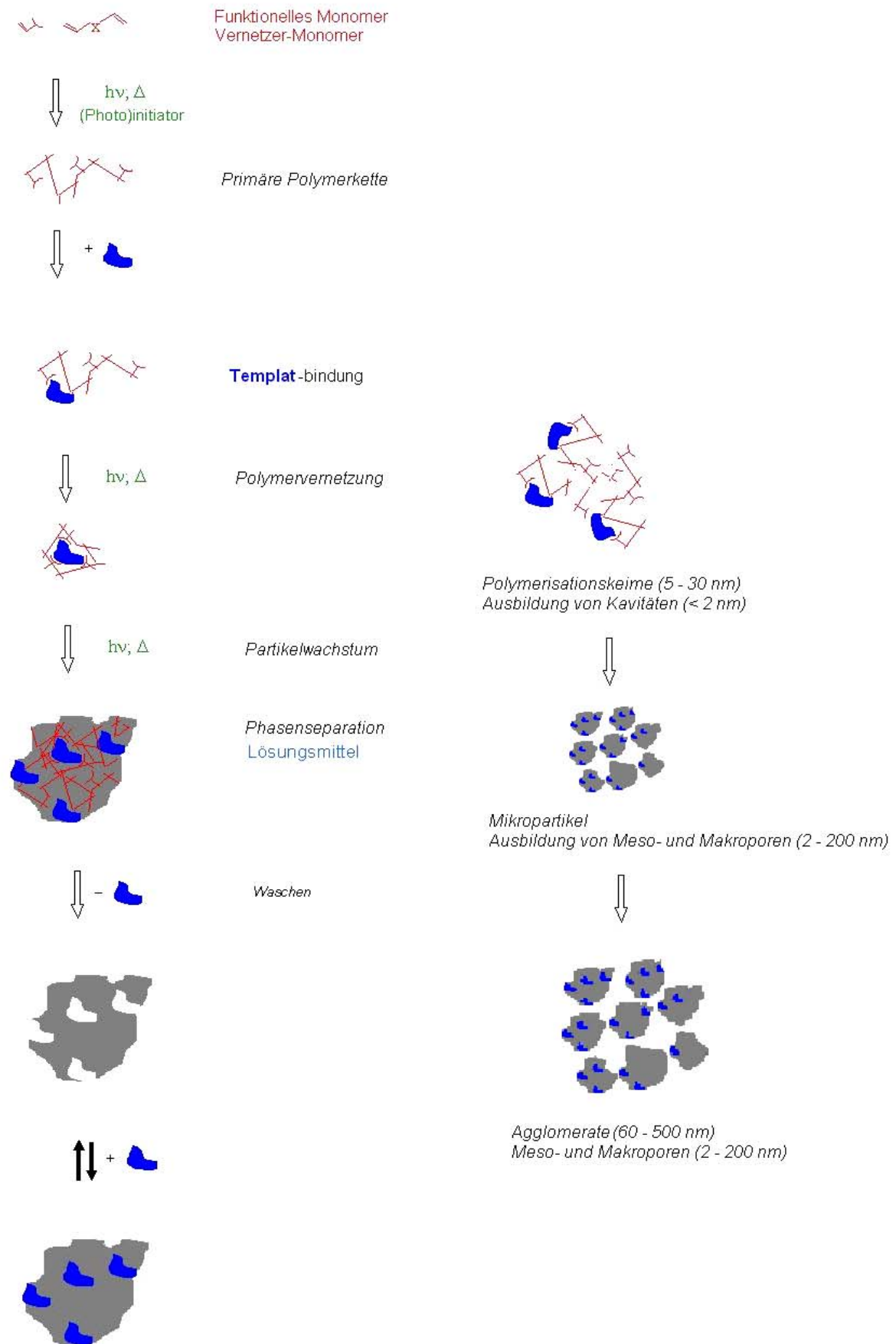


Abb. 2.6: Strukturbildung für MIP-Partikel ("Bulk-MIPs").

2.4 Molekulares Prägen in Wasser

Molekular geprägte Polymere werden oft mit Antikörpern verglichen. Dennoch bestehen Unterschiede, z.B. in Bezug auf das Lösungsmittel, in dem das Gastmolekül gebunden wird. Während die meisten geprägten Polymere ausschließlich in organischem Lösungsmittel funktionieren, binden Antikörper vor allem in wässrigem Medium. Die neusten Entwicklungen der MIP-Technologie gehen in Richtung wasser-kompatibler Systeme. Die größten Hürden auf dem Weg zu einer Prägung zur molekularen Erkennung in Wasser sind:

- i) Die Wasserstoffbrückenbindungen, die vorzugsweise einer Vororganisation von Templat und funktionellem Monomer dienen, werden durch Wasser zerstört.
- ii) Wasserlösliche Vernetzer (z.B. N,N'-Methylenbisacrylamid (MBAA)) können das Polymer nicht genügend verfestigen. Daher sind die erhaltenen Polymere nicht starr genug für die Anwendung, z.B. als feste Phase in einer HPLC Säule.

Die erste Hürde ist mit dem Charakter von Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Das Wassermolekül ist sowohl Protonendonator als auch Protonenakzeptor und bildet zu den Wirts- und den Gastmolekülen Wasserstoffbrückenbindungen aus. Durch die Anwesenheit eines hohen Gehalts an Lösungsmittelmolekülen wird die Wasserstoffbrückenbindung des Wirt-Gast-Addukts zerstört. Das funktionelle Monomer und das Templatmolekül können nicht vororientiert werden, so lange dieses Problem nicht gelöst ist. Die zweite Hürde ist besonders wichtig für die praktische Anwendung. Die chemische Modifizierung des Vernetzers war bislang nicht sehr erfolgreich [70]: Die Einführung eines aromatischen Rests fördert zwar die mechanische Stabilität, reduziert aber die Löslichkeit in Wasser. Um diese Probleme zu lösen, können hydrophobe Wechselwirkungen für eine Vororientierung von funktionellem Monomer und Templat in Wasser dienlich sein. Denn im Gegensatz zu Wasserstoffbrückenbindungen funktionieren hydrophobe Wechselwirkungen im wässrigen Medium. Durch die Verwendung des entsprechenden funktionellen Monomers können diese Wechselwirkungen für eine Vororganisation genutzt werden. Eine weitere Alternative sind ionische Wechselwirkungen, diese ist allerdings nur aussichtsreich in Kombination mit anderen nichtkovalenten Wechselwirkungen (vgl. Kap. 2.2.1).

2.5 Festphasenextraktion

Für die Aufbereitung von komplexen Stoffgemischen hat sich in den letzten Jahren die Festphasenextraktion (Solid Phase Extraction, SPE) als sehr effektive Methode, mit Anwendungen in Biochemie/Molekularbiologie, Biotechnologie, Medizin oder im Umweltbereich, etabliert [14]. Die Trennung basiert auf einer Sorption an einer festen Phase (Adsorber); die Spezifität und Selektivität für Substanzen hängen von der Verteilung zwischen flüssiger (mobiler) und fester (stationärer) Phase, d.h. den Wechselwirkungen (Affinität) mit dem Adsorber ab. Der Aufgabenbereich der Festphasenextraktion ist die Abtrennung einer Komponente oder Fraktion aus einem Stoffgemisch (selektive Bindung/Elution), im Gegensatz zur Chromatographie, deren Aufgabe die möglichst vollständige Auftrennung eines Stoffgemisches nach unterschiedlichen Eigenschaften (unterschiedliche "Wanderungsgeschwindigkeit" durch möglichst viele Trennstufen) der einzelnen Komponenten ist. Beispiele für Substanztrennungen sind die Probenanreicherung vor der Spurenanalytik von Wirkstoffen (z.B. für Metabolismusstudien), die Vor- oder Feinreinigung von Fermentationslösungen (z.B. zur Anreicherung eines biotechnologisch produzierten Wirkstoffs im analytischen oder präparativen Maßstab) oder die Abtrennung von gefährlichen Substanzen (z.B. für die Toxindekontamination). Oft ist es aber auch von Interesse, möglichst viele (oder auch alle) gelöste Substanzen anzureichern, insbesondere Fraktionen mit ähnlichen Eigenschaften, um dann eine repräsentative Aussage über die Zusammensetzung einer Probe zu erhalten (z.B. in der Umweltanalytik).

Als partikuläre Materialien für die SPE haben sich anorganische Kieselgele sowie synthetische Polymere etabliert. Insbesondere für die Behandlung größerer Volumina durch SPE (z.B. für Wasserproben) werden als Alternative zu partikulären Materialien zunehmend auch Membranen eingesetzt [71].

Protokolle für die SPE umfassen typischerweise die folgende Schritte (Abb. 2.7), die alle Einfluss auf die Trennleistung haben:

- Schritt 0: Konditionierung des Adsorbers
- Schritt 1: Sorption von Substanz(en) bei Kontakt des Adsorbers mit der Probe
- Schritt 2: Waschen des Adsorbers
- Schritt 3: Elution der gebundenen Substanz(en) vom Adsorber

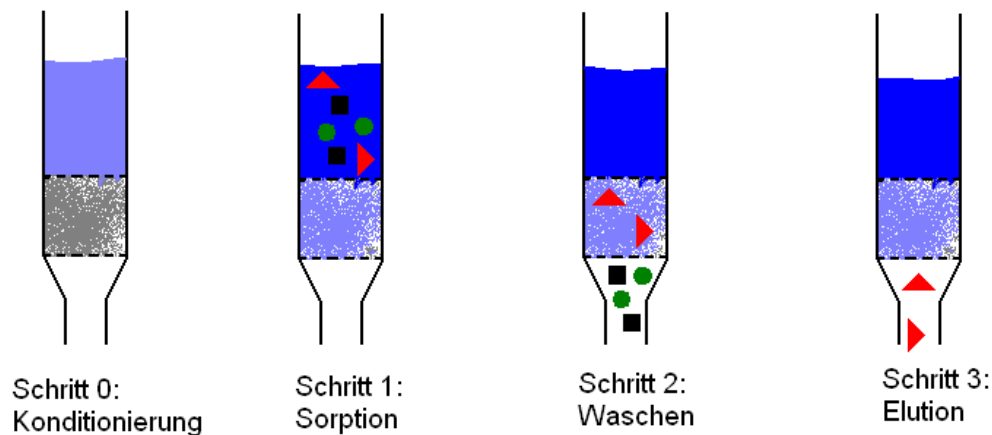


Abb. 2.7: Prinzip der Festphasenextraktion.

Besonders hohe Substanzspezifität wird mit immobilisierten Antikörpern erzielt. Es handelt sich um eine spezielle Variante der Festphasenextraktion, die so genannte Immuno-SPE. Probleme für praktische Anwendungen resultieren insbesondere aus der eingeschränkten Verfügbarkeit und dem hohem Preis der Antikörper sowie der geringen Stabilität der biologischen Komponente.

Eine Alternative zu Antikörpern stellen MIPs, sowohl als Partikel, als auch, u.U., als Membranadsorber dar. Gewöhnlich werden MIPs in großen Mengen mit hohem Vernetzeranteil synthetisiert, zerkleinert, gesiebt, gewaschen und als Partikel verwendet [1;72]. Es ist ein langwieriger Prozess, der mit hohem Materialverlust (inklusive Templatverlust im Innern des Partikel-MIP-Materials) verbunden ist. Zusätzlich gestaltet es sich häufig als ziemlich schwierig, wegen der sich simultan und aus denselben Bausteinen bildenden Makro- und Mikromorphologie sowie Bindungsstellen („Imprints“), die Bindungseigenschaften von Partikel-MIP-Materialien zu optimieren.

Bei makroporösen Membranen hingegen kann der konvektive Fluss als zusätzliche Triebkraft für Transport und Separation dienen. Für die Separationsanwendungen sind sowohl die Bindungsaffinität als auch die Kapazität von großem Interesse, besonders beim Vergleich mit konkurrierenden Materialien wie Fasern, Kapillaren oder Monolithen. Abermals hat die Porenstruktur einen wichtigen Einfluss. Die Mikroporenfraktion bestimmt die Kapazität, während die Makroporenfraktion für den transmembranen Fluss notwendig ist (vgl. Kap. 2.3). Die Vorteile von Membranadsorbern mit optimaler Porenstruktur sind eine hohe dynamische Kapazität (gleich oder ähnlich zur statischen Kapazität) und ein hoher Durchsatz [64;71].

2.6 Poröse molekular geprägte Membranen

Die Nachteile von MIP-Partikeln (s. Kap. 2.3 und Kap. 2.5) begründen das Verlangen nach alternativen MIP-Präparationen und Formaten. Dünne MIP-Schichten, insbesondere auf geeignetem Basismaterial und MIP-Kompositmembranen sind besonders attraktiv [73].

Die besonderen Vorteile von MIP-Schichten und Membranen sind:

- i) MIP-Schichten definierter Dicke (möglichst dünn) und interner Struktur (wenn dickere Schicht, dann definierte Porosität) sind in der Affinitätstechnologie leistungsfähiger als herkömmliche MIP-Materialien,
- ii) Dünnschicht MIPs, mit maßgeschneiderter Affinität, können prinzipiell auf jedem Basismaterial immobilisiert werden,
- iii) MIP-Schichten oder Membranen können einfach und effizient in viele bereits bestehende oder neue technische Prozesse integriert werden.

Eine Kombination von Membran- und MIP-Technologien stellen molekular geprägte Membranen dar [65]. In letzter Zeit wurden einige Versuche unternommen, mit Hilfe des molekularen Prägens neue stabile Affinitätsmembranen für die Separationstechnologie zu entwickeln [74;75].

Diese Membranen werden in Ausschlussseparations- und Affinitätssorptionsmembranen unterteilt [73]. Bis vor einigen Jahren waren die Ergebnisse von mäßigem Erfolg, da eine hohe Selektivität nur auf Kosten einer geringen Durchflussrate erzielt wurde.

2.6.1 MIP-Membranen durch Phaseninversion

Die erste Arbeitsgruppe, die sich mit dem Prägen von Membranen durch lösungsmittelinduzierte Phaseninversion beschäftigte, war die von Kobayashi [64;75]. Sie verwendeten z.B. ein Acrylnitril-Acrylsäure-Copolymer und Theophyllin (Templat) gelöst in DMSO. Im wässrigen Medium fiel das Copolymer, welches das Templatmolekül komplexierte, aus. Der anschließende Waschvorgang entfernte das Templat und es resultierte

nach Trocknung das geprägte Acrylnitril-Acrylsäure-Copolymer. Weiterführende Arbeiten wurden in der Gruppe von Ulbricht angefertigt [69;73;76;77].

2.6.2 Dünnschicht-MIPs

Es existieren zwei Möglichkeiten zur Oberflächenfunktionalisierung [78].

- i) Direkte Kopplung bereits existierender Polymere an der Oberfläche (“grafting to”).
- ii) Pfcopolymerisation von Monomeren auf der Oberfläche (“grafting from”).

So weit bekannt gibt es bislang kein Beispiel dafür, die Oberfläche nach der “grafting to” Methode mit molekular geprägten Polymeren zu funktionalisieren. Dies liegt möglicherweise in der konformellen Flexibilität der Makromoleküle begründet.

Pionierarbeiten zur “grafting from” Methodik wurden von Wang et al. [79] angefertigt. Piletsky et al. [80] verwendeten einen wasserstoffabstrahierenden Photoinitiator, der somit bewirkt, dass das Polymer kovalent auf dem Basismaterial verankert wird. Auf diese Weise konnten sehr dünne MIP-Filme durch photoinitierte vernetzende Copolymerisationen synthetisiert werden. Als Photoinitiator diente Benzophenon auf einer PP-Oberfläche. Mit dieser neuartigen Methode ließen sich MIP-Synthesen und Erkennung in Wasser ermöglichen. Die Anwendung gestaltet sich sehr einfach, da keine zusätzliche Vorbehandlung des Basismaterials notwendig war. Diese Methode kann auf alle Basismaterialien angewendet werden, die C-H-Bindungen besitzen.

Benzophenon wurde für das Photografting von unmodifizierten Polypropylen- oder mit Polyacrylat vorbeschichteten oder Polyvinylidenfluoridmembranen verwendet [80;81]. Der Schlüsselschritt ist die Wasserstoffabspaltung vom Trägerpolymer durch das photochemisch angeregte Benzophenon. (Abb. 2.8) Die erzeugte molekular geprägte Membran hat den Vorteil, dass die geprägte Polymerschicht durch kovalente Bindungen auf dem Träger fixiert ist.

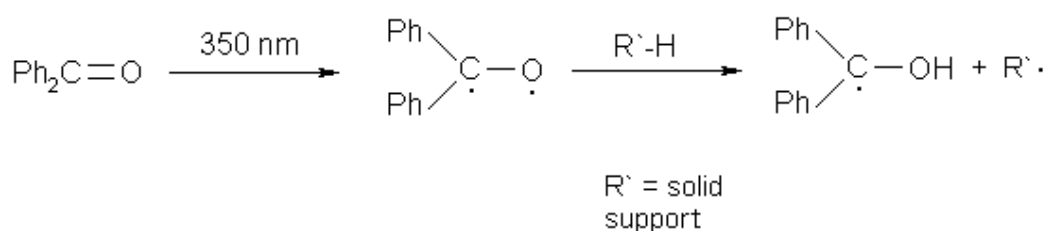


Abb. 2.8: Photoinitierte Wasserstoffabstraktion von der Membranoberfläche.

Eine Alternative ist die Verwendung eines α -Spalters als Photoinitiator, wie Benzoinethylether (Abb. 2.9) [78]. Die Trägermembran ist weitgehend inert gegenüber diesem Photoinitiator.

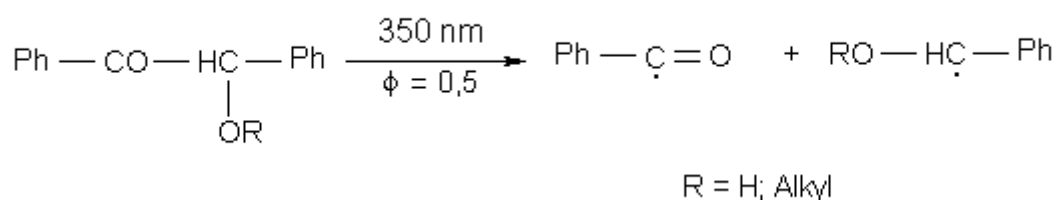


Abb. 2.9: α -Spaltung eines Photoinitiators.

MIP-Schichten lagern sich auf der (Membran-) Oberfläche ab, wenn die vernetzende Copolymerisation in der Flüssigkeitsphase gestartet wird. Für ein kontrolliertes Anlagern der MIP-Schichten muss der Umsatz der Polymerisation richtig eingestellt werden. Es werden hohe Photoinitiatorkonzentrationen in der Nähe der Membranoberfläche erwartet, wenn die Membran zuvor mit dem Photoinitiator beschichtet wird [82].

Das für Dünnschicht-MIPs auf diesem Wege synthetisierte gefundene optimale molare Verhältnis zwischen Vernetzer und funktionellem Monomer (6:1) liegt zwischen typischen Bulk-MIP-Synthesen (bis zu 10:1 [1;83] und den optimalen Synthesebedingungen der Dünnschicht-MIPs (zwischen 5:1 [81] bis 2:1 [80]). Während konventioneller Bulk-MIP-Synthesen ist der Monomerumsatz sehr hoch. Bei Dünnschicht MIP-Synthesen ist er dagegen sehr gering, was durch den rechtzeitigen Abbruch der (heterogenen) Co-Polymerisation erreicht werden kann [78]. Zusätzlich haben die Vorbeschichtung des Basismaterials und das daraus folgende Anhaften des Photoinitiators auf der Oberfläche einen essentiellen Einfluss

auf die MIP-Spezifität [78]. Daher scheint es möglich, den selben Photoinitiator, einen α -Spalter, sowohl für die Partikel- als auch für die Dünnschicht-MIP-Präparation zu verwenden. Die kontrollierte photoinitierte Funktionalisierung von Dünnschicht-MIPs auf flachem oder porösem Trägermaterial [78;80;81] eröffnet viele Möglichkeiten neuartiger Kompositmaterialien in der Affinitäts- und Sensortechnologie. Aus vorangegangenen Arbeiten geht hervor, dass bei einer geringen MIP-Schichtdicke von einigen wenigen bis zu etwa 15 nm ein optimaler Prägeeffekt [73], d.h. hohe Adsorptions- bzw. Desorptionsgeschwindigkeiten und -effizienzen, zu erwarten sind. Die dünnen Polymerschichten sollen zusätzlich den notwendigen Extraktionsaufwand bei der Festphasenextraktion in der pharmazeutischen Anwendung reduzieren. Weiterhin ist der benötigte Anteil des Vernetzermomomers für die höchste Spezifität weitaus geringer als für Bulk-Präparationen. Dies mag sich als nützlich bei der Prägung von großen Molekülen erweisen [78;80;81].

2.6.3 Dünnschicht-MIP-Kompositmembranen

Die Oberflächenfunktionalisierung geeigneter poröser Membranen - z.B. mit einer symmetrischen Porenstruktur, d.h. einer gleichmäßigen Verteilung der spezifischen Oberfläche über das Membranvolumen sowie Makroporen für eine konvektive Durchströmung - ist eine mögliche Verbesserung im Vergleich zu asymmetrischen MIP-Membranen, die durch Phaseninversion erhalten werden (vgl. Kap. 2.6.1). Poröse MIP-Kompositmembranen vereinen die Vorteile von Membranen als robuster, hoch-permeabler Träger mit der Substanzspezifität von dünnen, stabilen MIP-Schichten, es resultieren "bio-mimetische" Affinitätsmembranen [78;80;81]. Das Potential für Effektivitätserhöhungen bei allen Schritten der SPE resultiert aus der speziellen Geometrie des "Adsorbers", die hohe Filtrationsgeschwindigkeiten sowie ein geringes Elutionsvolumen ermöglicht, sowie aus den maßgeschneiderten MIP-Bindungseigenschaften (MIP-Membran-SPE). Die photochemische Initiierung für die Synthese dünner MIP-Schichten auf Membranoberflächen hat sich als sehr erfolgsversprechend erwiesen [80;81].

Eine der ersten Präparationen von MIP-Membranen mit Hilfe der Oberflächenmodifizierung war mit einem speziellen photoreaktiven Polymer (Poly(acrylnitril)co(diethylamino)-dithiocarbonylmethylstyrol) durchgeführt worden, die UV-initiierte Pfropfcopolymerisationen von Acrylsäure und N,N'-Methylenbisacrylamid in Gegenwart von Theophyllin führte zu einer theophyllinspezifischen Membranen (jedoch wegen der Herstellung der Basismembran durch Phaseninversion des Spezialpolymers mit einer asymmetrischen Porenstruktur) [79].

Eine neue Methode zur Oberflächenfunktionalisierung wurde von Han et al. beschrieben [84]. Mikroporöse PP-Membranen wurden in einer Wasser/Öl Emulsion durch eine photoiniziierte Polymerisation funktionalisiert. Diese Technik soll bei der MIP-Präparation die Verwendung einer geringeren Menge von Templat ermöglichen, da die meisten Bindungsstellen sich an der Phasengrenze (Öl/Wasser bzw. Polymer/Wasser) befinden. Die wässrige Phase der Präparationsemulsion erleichtert die spätere Anwendung im wässrigen Medium.

PVDF Mikrofiltrationsmembranen wurden von Kochkodan et al. nach analoger Verfahrensweise funktionalisiert, wie es in der vorliegenden Arbeit beschrieben wird [78]. Zwar wurden andere funktionelle Monomere, Vernetzer und Templatmoleküle verwendet, aber eine funktionalisierungsgrad- und pH-abhängige Templatbindung konnte bereits gezeigt werden. Diese spezifische Templatbindung sollte auf ionische Wechselwirkungen zwischen dem funktionellen Monomer und dem Templatmolekül, sowie auf den molekülspezifischen "Imprint" zurückzuführen sein [78].

Die Anwesenheit einer dünnen hydrophilen Schicht auf der Oberfläche des Membranbasismaterials soll unspezifische Bindungen reduzieren. Sergeyeva et al. [81] fanden heraus, dass die hydrophile Vorbeschichtung zwei Funktionen erfüllen konnte.

- i) Bereitstellung einer Matrix für die Sorption eines "homogenen" Initiators und die vernetzende Polymerisation, deren Umsatz mit dem vollständigen Durchdringen des Polymernetzwerks der hydrophilen Schicht limitiert ist.
- ii) Minimierung der unspezifischen Bindung zum Gastmolekül.

Es ist notwendig den Funktionalisierungsprozess besser zu verstehen, um somit die MIP-Synthese und Leistung zu verbessern. Von besonderem Interesse ist, zu welchem Grad die umfangreichen, häufig empirisch erhaltenen Kenntnisse über die Synthese und Eigenschaften konventioneller Bulk-MIPs auf das spezielle Format der Dünnschicht-MIPs anwendbar sind.

Da Dünnschicht-MIP-Kompositmembranen für die Festphasenextraktion erfolgreich aus wässriger Lösung präpariert wurden, liegt das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der MIP-Funktion und Evaluierung unter wässrigen Bedingungen. Einige der Charakterisierungen zu den Templat-Adsorber-Wechselwirkungen wurden in Anlehnung an Arbeiten von Sellergren et al. durchgeführt [85–89].

3 Ziel/Aufgabenstellung

Synthese und Charakterisierung von MIP-Kompositmembranen stehen noch am Beginn. Dies betrifft sowohl die Struktur und Funktion von Dünnschicht-MIPs als selektive Komponente in porösen Membranen als auch die Identifizierung optimaler Bedingungen für alle Schritte bei der MIP-Membran-SPE. Wesentliche Informationen können durch Vergleiche zwischen “konventionellen“ MIP-Partikeln und Dünnschicht-MIP Membranen einerseits sowie zwischen unspezifischen polymeren Adsorbern (BLANKs) und MIPs (spezifischere Adsorber im Vergleich zu “konventionellen“ BLANK-Materialien) andererseits erhalten werden. Für solche systematischen Studien sind sowohl polymersynthetische als auch analytische Arbeiten notwendig.

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit bestand darin, MIP-Partikel (“Bulk-MIPs“) und MIP-Kompositmembranen (“Dünnschicht-MIPs“) aus möglichst identischen Reaktionsmischungen zu synthetisieren und zu charakterisieren. Bisher war lediglich bekannt, dass sich die optimalen stöchiometrischen Verhältnisse, mit denen bei der Synthese von MIP-Membranen die höchsten MIP-Spezifitäten erhalten wurden, von typischen (aus der Literatur bekannten) Zusammensetzungen für die Synthese von MIP-Partikeln deutlich unterscheiden.

In dieser Arbeit sollten zwei Typen von MIP-Materialien synthetisiert werden:

- i) poröse MIP-Kompositmembranen, durch UV-initiierte vernetzende Oberflächenfunktionalisierung/ -beschichtung von Mikrofiltrationsmembranen aus Polypropylen.
- ii) “konventionelle“ MIP-Partikel, durch UV-initiierte vernetzende Bulk-Polymerisation.

Als Templat wurde das Triazinherbizid Atrazin ausgewählt. Als funktionelle Monomere wurden Methacrylsäure, Itaconsäure und AMPS gewählt. Die Wahl der Vernetzermomere – N,N'-Methylenbisacrylamid (MBAA) und Ethylenglycoldimethacrylat (EDMA) – und der Lösungsmittel (Methanol und Acetonitril) wurde durch die Löslichkeit der Komponenten und die spezielle Zielstellung der Synthese wasserkompatibler MIPs vorgegeben. Weiterhin sollten alle Synthesen durch photo-initiierte radikalische Polymerisation mit Hilfe desselben Photoinitiators (Benzoinethylether) realisiert werden.

Bedingungen für die Synthese von MIP- und BLANK-Partikeln aus Reaktionsmischungen, welche auch für die Synthese von Dünnschicht-MIPs geeignet sind, sollten etabliert werden. Diese Materialien sollten in Bezug auf ihre Quellungseigenschaften sowie die spezifische Oberfläche und insbesondere Porosität und Porenradienverteilung im getrockneten und gequollenen Zustand charakterisiert werden.

Die Bedingungen für die reproduzierbare Synthese von Dünnschicht-MIPs und -Blanks auf der gesamten inneren Oberfläche von porösen Membranen sollten etabliert werden. Die erhaltenen Kompositmembranen sollten durch Funktionalisierungsgrad (DG) und Permeabilitätsmessungen charakterisiert werden. Weiterhin sollten die Kontaktwinkel der Oberflächen, die Zusammensetzung der Polymerschicht mittels Titration sowie die Morphologie der Porenstruktur der Membranen durch REM untersucht werden.

Aussagen zu Struktur und Funktion der MIPs sollten durch Charakterisierung der Sorption unter statischen und dynamischen Bedingungen erhalten werden; aus Bindungskapazitäten für das Templat bzw. ähnliche Triazinherbizide wurden MIP-Spezifitäten sowie -Selektivitäten ermittelt (Abb. 3.1).

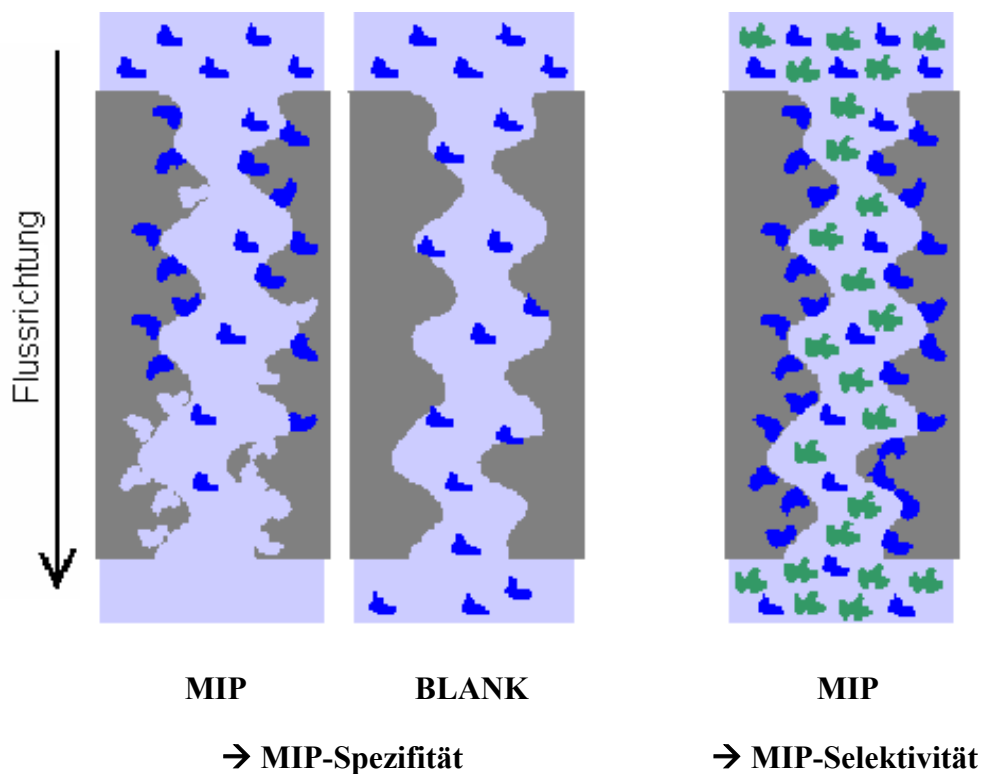


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der MIP-Spezifität und -Selektivität.

Weiterhin sollten Dünnschicht- und Bulk-MIPs unter den Bedingungen der Festphasenextraktion verglichen werden, um zu Aussagen über den Einfluss der Adsorbergeometrie auf die Trennleistung zu gelangen (Abb. 3.2). Letztlich sollten für ausgewählte Dünnschicht-MIP-Kompositmembranen optimale Sorptions-, Wasch- und Elutionsbedingungen identifiziert werden, bei denen maximale MIP-Spezifitäten und MIP-Selektivitäten erzielt werden können.

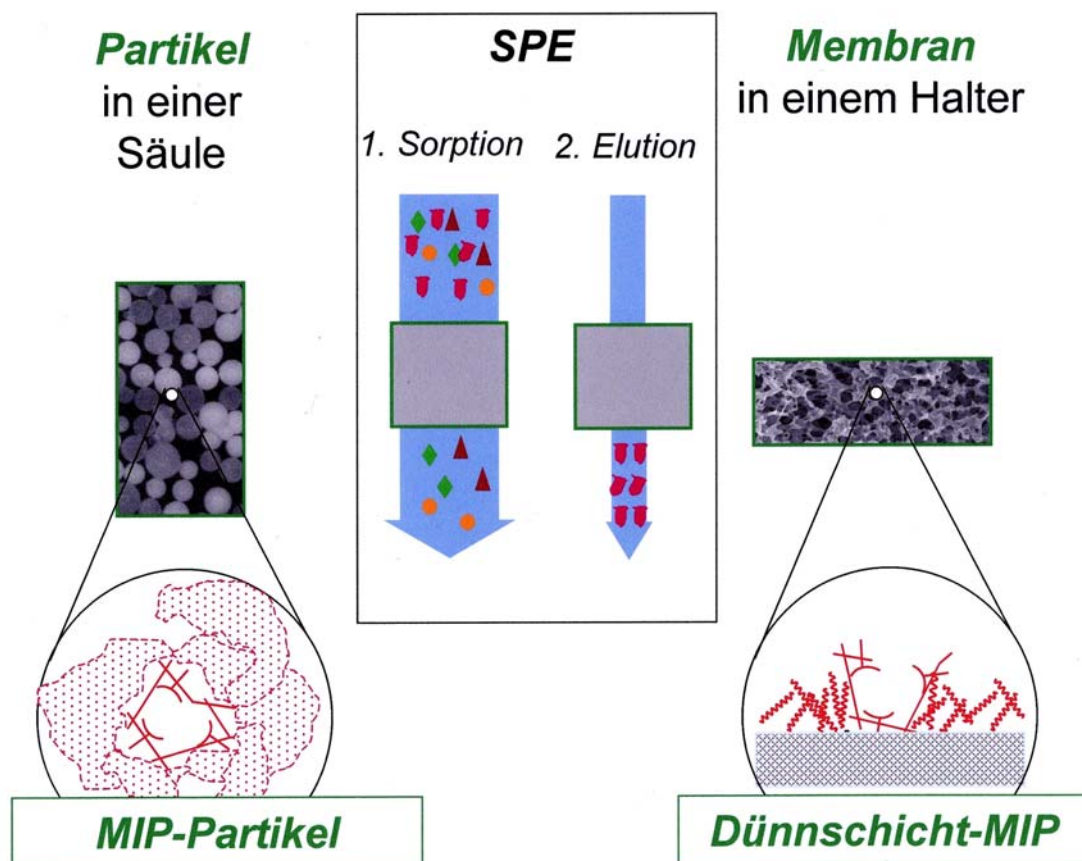


Abb. 3.2: Bulk- und Dünnschicht-MIPs für die Festphasenextraktion (Solid-phase extraction; SPE).

4 Experimentelles

4.1 Vorversuche

4.1.1 Inhibitorabtrennung aus den Monomeren EDMA und MAA

Das funktionelle Monomer MAA wurde mittels Vakuumdestillation vom Stabilisator HQME (100 ppm v/v) getrennt (Sdp. (MAA) = 28°C; 5 mbar).

Der Vernetzer EDMA wurde mit Hilfe eines Inhibitorentferners (Aldrich) durch zwei unterschiedliche Verfahrensweisen vom Inhibitor entfernt. Im ersten (mobilen) Verfahren wurde das EDMA an einer stationären Aluminiumoxid-Säule vom Stabilisator HQME (100 – 250 ppm v/v) befreit. Dazu wurde das Al₂O₃ mit Methanol aufgeschlämmt, die Suspension in eine Glassäule gefüllt und anschließend das EDMA auf die Säule gegeben. Zum Herauslösen des EDMA wurde mit der dreifachen Menge Methanol nachgespült. Das Massenverhältnis Al₂O₃/EDMA betrug ca. 1,5.

Im zweiten (Batch-) Verfahren wurden 500 mL EDMA mit etwa 24 g Inhibitorentferner in einem 1 L Rundkolben in einer Argonatmosphäre 24 Stunden unter ständigem Rühren versetzt. Nach Abtrennen des Inhibitorentferners vom Monomer wurde der verbliebene Inhibitorgehalt mit der HPLC bestimmt. Der Eluent bestand aus einem Isooktan/THF-Gemisch 80/20 (v/v). Vor der Verwendung wurden über eine Membran (Porengröße 0,22 µm) eventuell vorhandene Schwebstoffe entfernt. Danach wurde der Eluent mindestens 20 Minuten im Ultraschallbad entgast. Die maximale Lagerungsdauer bei Raumtemperatur betrug 14 Tage. Die Inhibitorquantifizierung wurde mit einem HPLC System der Firma Dionex und einer LiChrospher 60 Si-Säule mit 5 µm Teilchendurchmesser der Firma MZ-Analysentechnik bei einem Fluss von 1,0 mL/min durchgeführt.

4.1.2 Abschätzung der Hydrophobie dreier Herbizide mit Hilfe der Chromatographie

Für die Bestimmung der Hydrophobie dreier Herbizide wurden zwei unterschiedliche Elutionslösungen angesetzt. Beide waren aus 40% einer organischen Phase und 60% einer wässrigen Phase zusammengesetzt. Der wässrigen Phase wurden 100 mM Glycin-Puffer zugesetzt und ein pH-Wert von 3,0 eingestellt. Die organische Phase bestand entweder aus Methanol oder Acetonitril. Für die Injektionslösung wurden jeweils 10⁻⁵ M der Herbizide

(Atrazin, Desmetryn und Simazin) in Lösungsmittelgemischen (gleich der Eluentenzusammensetzungen) gelöst. Außerdem enthielten die Injektionslösungen 0,3% Aceton als Referenzsubstanz.

Mit Hilfe des HPLC Systems (s. Kap. 4.1.4) wurden die hydrophoben Wechselwirkungen der Substanzen mit der RP C18-Säule bei einem Fluss von 0,5 mL/min ermittelt. Aus den unterschiedlichen Retentionszeiten ließen sich die Kapazitätsfaktoren (k') und die Trennfaktoren (α) berechnen.

$$k' = \frac{t_{\text{Herb}} - t_{\text{Aceton}}}{t_{\text{Aceton}}} \quad (4.1)$$

k'	Kapazitätsfaktoren
t_{Herb}	Retentionszeit der Herbizide (min)
t_{Aceton}	Retentionszeit von Aceton (min)

$$\alpha = \frac{k'_A}{k'_S} \text{ und } \alpha = \frac{k'_A}{k'_D} \quad (4.2)$$

α	Trennfaktor
k'_A	Kapazitätsfaktor von Atrazin
k'_S	Kapazitätsfaktor von Simazin
k'_D	Kapazitätsfaktor von Desmetryn

4.1.3 Bestimmung der Komplexbildungskonstante zwischen Templat und funktionellem Monomer mittels ^1H -NMR-Titration

Lösungsmittel für diese Untersuchungen war d6-DMSO, das Gerät war ein 500 MHz-NMR-Spektrometer der Firma Bruker (Avance DRX500). Es wurden 50 mM des Gastmoleküls (Atrazin) eingewogen. Zunächst wurde das ^1H -NMR Spektrum von Atrazin ohne Einfluss einer Wirtssubstanz (funktionelles Monomer) aufgenommen. In weiteren fünf Proben wurde das funktionelle Monomer zugesetzt. Die verwendeten funktionellen Monomere waren Methacrylsäure und Itaconsäure. Das Wirt-Gast-Verhältnis variierte von 2:1, 4:1, 6:1, 10:1 bis

20:1. Durch den Vergleich einzelner Integrale von Wirts- und Gastsignalen wurde das genaue Verhältnis beider Substanzen bestimmt. Aus den gewonnenen Spektren wurde für verschiedene Wirtssignale die Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta_{\text{obs}}$ bestimmt. Die Auftragung von $\Delta\delta_{\text{obs}}$ gegen $[G]_0$ ergab Titrationskurven, die durch Gleichung 4.3 mittels nichtlinearer Regression und Parameteroptimierung von $\Delta\delta_{\text{max}}$ und K_{ass} an die experimentellen Daten angepasst wurden.

$$\Delta\delta_{\text{obs}} = (\Delta\delta_{\text{obs}} - 2 \cdot [H]_0) \left[\frac{([G]_0 + [H]_0 + K_{\text{ass}}^{-1}) - \left(([G]_0 - [H]_0)^2 + (2 \cdot [H]_0 / K_{\text{ass}}) + (2 \cdot [G]_0 / K_{\text{ass}}) + K_{\text{ass}}^{-2} \right)^{1/2}}{2} \right] \quad (4.3)$$

$\Delta\delta_{\text{obs}}$	chemische Verschiebung eines Signals (ppm)
$\Delta\delta_{\text{max}}$	maximale chemische Verschiebung bei vollständiger Komplexbildung (ppm)
$[H]_0$	Gesamtkonzentration des Wirtsmoleküls (mol/L)
$[G]_0$	Gesamtkonzentration des Gastmoleküls (mol/L)
K_{ass}	Assoziationskonstante (L/mol)

4.1.4 HPLC Eluenten für die Herbizidauftrennung

Der Eluent für die Atrazin/Simazin-Auftrennung setzte sich aus 2 Komponenten zusammen. Er enthielt 70% Acetonitril und 30% einer wässrigen Natriumdihydrogenphosphat-Lösung (v/v). Die Natriumdihydrogenphosphatkonzentration in der wässrigen Lösung betrug 50 mM (6,9040 g/L).

Der Eluent für die Atrazin/Desmetryn-Auftrennung enthielt 50% Acetonitril und 50% einer wässrigen Natriumdihydrogenphosphat-Lösung (v/v). Mit Phosphorsäure wurde die wässrige Pufferlösung auf einen pH-Wert von 3,0 eingestellt.

Vor der Verwendung wurden über eine Membran (Porengröße 0,22 μm) eventuell vorhandene Schwebstoffe entfernt. Danach wurde der Eluent mindestens 20 Minuten im Ultraschallbad entgast. Die maximale Lagerungsdauer bei Raumtemperatur betrug 14 Tage. Die Atrazin/Simazin-Trennung wurde mit einem HPLC System der Firma Dionex und einer Kromasil 100 RP C18-Säule mit 5 μm Teilchendurchmesser der Firma MZ-Analysentechnik

bei einem Fluss von 0,5 mL/min durchgeführt. Das Atrazin/Desmetryn-Gemisch wurde mit der gleichen Säule bei einem Fluss von 1,0 mL/min getrennt.

4.2 Synthese und Charakterisierungen von Polymerpartikeln

4.2.1 Variation der Photopolymerisation/Einfluss auf die Polymereigenschaften

Es wurden 8 mL der Reaktionsmischung in verschließbare Glasgefäße (s. Abb. 4.1; Bechergläser mit einer Petrischale bedeckt) gegeben. Die Präparation erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift des Kap. 4.2.2.

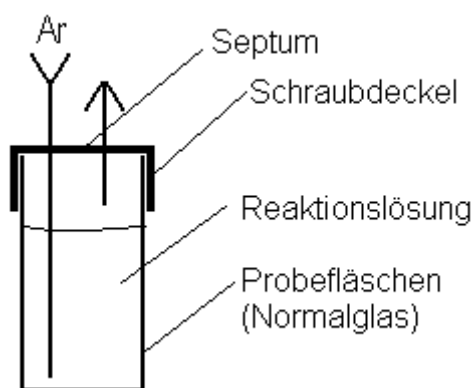


Abb. 4.1: Reaktionsgefäß zur Polymerpartikelpräparation.

Die Proben wurden nach unten stehendem Versuchsschema (Abb. 4.2) behandelt. Vom getrockneten Polymer wurde die Ausbeute gravimetrisch ermittelt. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt.

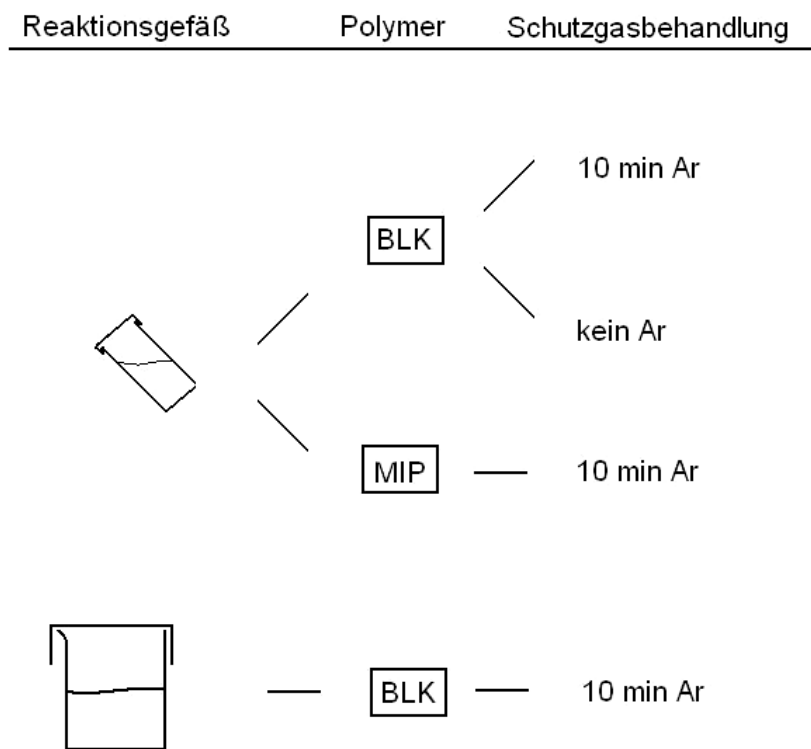


Abb. 4.2: Versuchsschema unterschiedlicher Verfahren bei der Polymerpartikelpräparation.

4.2.2 Polymerpräparation durch Photopolymerisation

Die Polymere wurden nach folgender allgemeiner Versuchsvorschrift präpariert (vgl. Abb. 5.1). In einem geschlossenen Glasgefäß wurden die verschiedenen Reaktionsmischungen mit einem Gehalt von 50 mM eines funktionellen Monomers (FM), 300 mM eines Vernetzers (Cl), 10 mM eines Templatmoleküls (Atrazin) und 2,5 mM des Photoinitiators (PI) zusammengegeben. BLANK-Polymere wurden aus gleicher Zusammensetzung der Reaktionsmischungen synthetisiert, aber ohne Templatmolekül. In diese Mischungen wurde für die Dauer von 10 Minuten Argon 5.0 geleitet. Die in einer Schutzgasatmosphäre befindlichen Reaktionsmischungen wurden anschließend 20 Minuten kontinuierlich belichtet. Alle Belichtungen wurden im UV-Crosslinker CL-1000 der Firma UVP durchgeführt. Die Intensität bei allen Polymersynthesen betrug $6,6 \text{ mW/cm}^2$, bei einer Wellenlänge von 365 nm. Anschließend wurde das Lösungsmittel (sofern vorhanden)

dekantiert und das verbleibende Polymer viermal mit Methanol¹ über einen Büchner Trichter gewaschen, um Restmonomer und Initiator vom Polymer zu entfernen. Im Vakuumtrockenschrank wurde das Polymer bei 50 °C und einem Druck von < 20 hPa 24 Stunden getrocknet.

Die Kap. 5.5.1 bis Kap. 5.5.5 (bzw. Kap. 4.4.2, Kap. 4.4.3 und Kap. 4.4.6 bis Kap. 4.4.8) beschreiben Polymerpartikel, die nach dem folgenden leicht modifizierten Präparationsverfahren präpariert wurden. So war die Strahlungsquelle eine Xenon ARC Lampe LX300F der Firma Cermac[®]. Die Konzentrationen aller Reaktanden blieben unverändert. Im Anschluss an die Synthese wurde das Bulk-Polymer mit einem elektrischen Mörser (SL2, Silverson) zermahlen und die Polymerpartikel fraktioniert gesiebt. 1 g der geeigneten Polymerfraktion (s. Kap. 4.2.5) wurde in eine HPLC-Säule gefüllt und kontinuierlich zunächst mit Methanol und anschließend mit 100 mM HCl im Wasser/Methanol-Gemisch 85/15 (v/v) gewaschen. Die Polymertrocknung erfolgte für 24 Stunden bei 60 °C. Aus der Masse des trockenen Polymers berechnete sich die Polymerausbeute.

4.2.3 Bulk-Polymerpräparation aus modifizierter Reaktionslösung

Die Präparation der Polymerpartikel wurde leicht modifiziert. Als Strahlungsquelle wurde ein UV-Strahler (Strahlungsintensität zwischen 45 und 65 mW/cm², Dr. Hönle AG, UVA Print 100) verwendet. Die Reaktionsgefäße befanden sich in einem Eisbad. Das Vernetzermomomer war EDMA (600 mM), als funktionelles Monomer wurde MAA verwendet (100 mM) und die Konzentration des Benzoinethylethers betrug 5 mM. Für die Präparation der MIPs wurden 20 mM Atrazin der Reaktionslösung hinzugefügt. Als Lösungsmittel diente Methanol. Die Belichtungszeit betrug 20 Minuten bei einer Strahlungsintensität von etwa 60 mW/cm². Die Siebfraktion der Polymerpartikel lag zwischen 24 – 63 µm).

¹ Das Gesamtvolumen der Waschlösung entsprach dem doppelten Volumen der Reaktionslösung.

4.2.4 Fraktionierung von Polymerpartikeln

Das trockene Polymer wurde ca. 3 Minuten kräftig gemörsert. Zwischen 0,5 g und 1 g des gemörserten Probenmaterials wurden im neoLab-Micro-Siebsatz 90 Minuten bei 1200 U/min fraktioniert. Die Teilchendurchmesser der einzelnen Siebfractionen sind im Kap. 5.2.3 angegeben.

Aus der Siebfraction $< 196 \mu\text{m}$ wurde der für die Anwendung in der Festphasenextraktion geeignete Polymerpartikelbereich ($63 - 24 \mu\text{m}$) heraus sortiert. Dazu wurde wie oben beschrieben im neoLab-Micro-Siebsatz 90 Minuten bei 1200 U/min fraktioniert.

Die Polymerpartikelfraction in den Kap. 4.4.2, 4.4.3 und 4.4.6 – 4.4.8 betrug $45 - 25 \mu\text{m}$.

4.2.5 Ermittlung der notwendigen Extraktionszeit für die Reinigung der Polymerpartikel

Die Extraktionshülsen der 100 mL Soxhlet-Extraktoren wurden zur Hälfte mit den geprägten Polymerpartikeln (50 mM IA, 300 mM MBAA und 10 mM Atrazin nach 20 minütiger Belichtungszeit) gefüllt. Zu unterschiedlichen Zeiten wurden 4 mL Proben vom Extrakt (220 mL Methanol p.a.) aus der Extraktionskammer der Soxhlet-Apparatur entnommen. Diese Proben wurden am UV-VIS-Spektrometer im Wellenlängenbereich von 200 – 350 nm untersucht.

4.2.6 Bestimmung der spezifischen Oberfläche, der Porenradienverteilung und des Porenvolumens von Polymerpartikeln im getrockneten Zustand

Zwischen 0,3 g und 1,0 g trockenes Polymer einer Siebfraction wurden in einem Vorratsgefäß eingewogen und 18 Stunden bei 60°C ($< 0,5 \text{ mm Hg}$) ausgeheizt. Dann wurden die spezifische Oberfläche nach der BET-Methode, die Porenradienverteilung und das Porenvolumen (durch Stickstoff-Adsorption) mit dem Surface Area Analyzer SA 3100 der Firma Beckmann Coulter ermittelt.

4.2.7 Bestimmung der Volumenquellung, der Lösungsmittelvolumenaufnahme, der relativen Porosität und des relativen Zwischenkornvolumens der Polymerpartikelpackung im gequollenen Zustand

Es wurden die volumenkalibrierten Kapillaren (s. Abb. 4.3; Tab. 4.1) mit dem Polymer einer Siebfraction bis zur ersten Markierung (250 μL) gefüllt. Dabei wurde die Probe solange mit dem neoLab-Reagenzglasnischer Vortex bei 100 U/min behandelt, bis keine Volumenabnahme der Polymerpackung mehr beobachtet wurde. Dadurch wurde das Zwischenkornvolumen der Probenpackung auf einen Minimalwert reduziert. Die Masse der trockenen Polymerfraktion wurde ermittelt. Anschließend wurden auf das Polymer 1,5 mL Lösungsmittel gegeben, die Kapillare mit einem Parafilm verschlossen und die Probe 24 Stunden äquilibriert. Die Volumenzunahme des Polymers konnte direkt abgelesen werden. Um die Lösungsmittelaufnahme des Polymers gravimetrisch zu ermitteln, musste das im Zwischenkornvolumen verbleibende Lösungsmittel möglichst restlos entfernt werden. Dazu wurde das überstehende Lösungsmittel vorsichtig mit einer Spritze abgesaugt und die Kapillare mit Zellstoff verschlossen. Anschließend wurde die Kapillare mit der Öffnung nach unten gerichtet 5 Minuten bei 1200 U/min zentrifugiert. Der Zellstoff sollte ein Entweichen des Polymers aus der Kapillare verhindern, sowie das restliche Lösungsmittel aus dem Zwischenkornvolumen aufnehmen. Die Masse des feuchten Polymers wurde anschließend ermittelt.

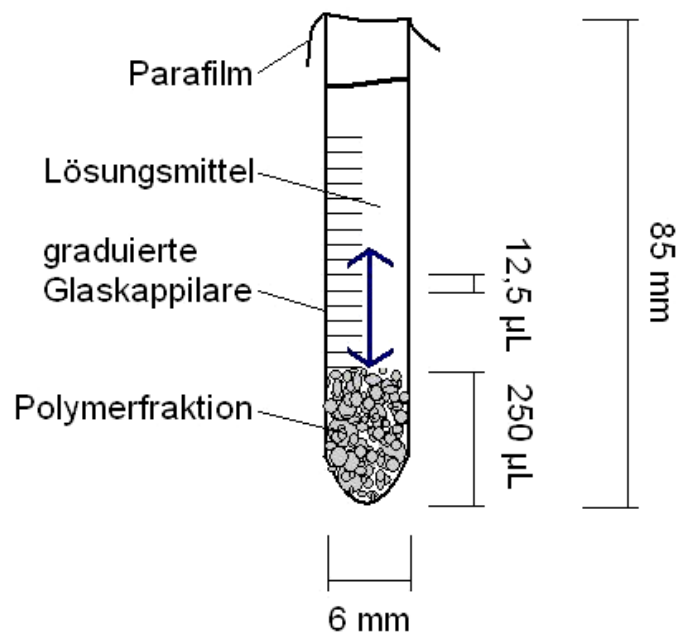


Abb. 4.3: Volumenkalibrierte Kapillare zur Bestimmung der Volumen- und Massenquellung der Polymere.

Tab. 4.1: *Abmessungen und Gewicht der volumenkalibrierten Kapillaren.*

Außendurchmesser (mm)	Innendurchmesser (mm)	Länge (mm)	Leergewicht (g)
6,0	5,5	ca. 85	2,38 – 2,50

Die Volumenzunahme der Polymerpackung in Folge der Quellung berechnete sich mit Hilfe der Gleichung 4.4. Die prozentuale Volumenquellung wurde mit der Gleichung 4.5 ermittelt.

$$\Delta V_p = V_{p,sw} - V_{p,dry} \quad (4.4)$$

$$V_{\text{Quell}} = \frac{\Delta V_p}{V_{p,dry}} \cdot 100\% \quad (4.5)$$

ΔV_p	Volumenzunahme des Polymers (μL)
$V_{p,sw}$	Polymervolumen nach Äquilibration (μL)
$V_{p,dry}$	Polymervolumen vor Quellung (μL)
V_{Quell}	Volumenquellung (%)

Aus der Massendifferenz der feuchten und trockenen Polymerpackung errechnete sich unter Verwendung der Dichte des jeweiligen Lösungsmittels das Volumen des Lösungsmittels, welches sich in den Poren des Polymers befand und die Polymerquellung verursachte (s. Abb. 4.4, rechts blau gekennzeichnet).

$$V_L = \frac{m_{p,sw} - m_{p,dry}}{\rho_L} \quad (4.6)$$

V_L	Lösungsmittelvolumen in Polymer (mL)
$m_{p,sw}$	Polymermasse nach Äquilibration (g)
$m_{p,dry}$	Polymermasse vor Quellung (g)
ρ_L	Dichte des Lösungsmittels (g/mL)

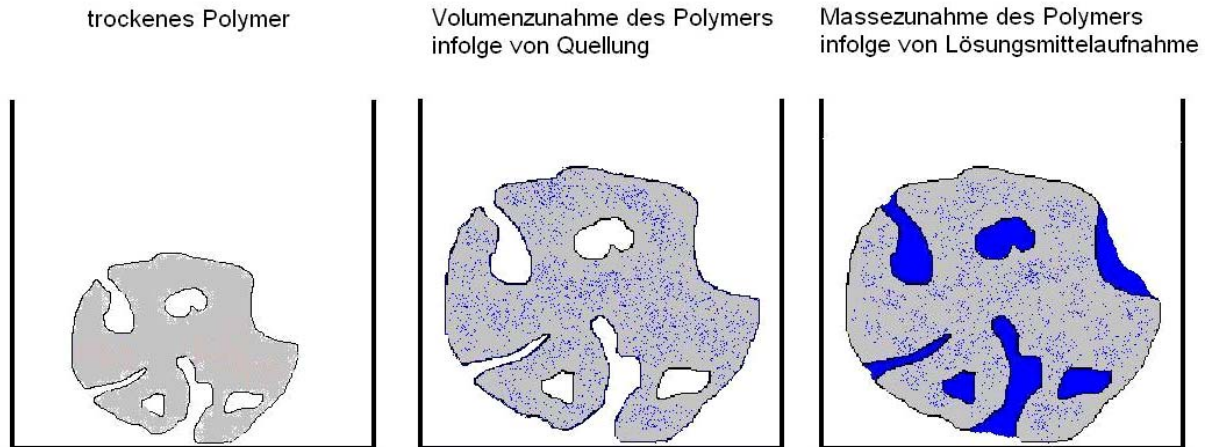


Abb. 4.4: Schematische Darstellung der Bestimmung der Porosität aus der Massenzunahme und Lösungsmittelzunahme des Polymers.

Aus der Lösungsmittelaufnahme (V_L), der angenommenen Polymerdichte (ρ_P) und der Masse des trockenen Polymers ($m_{P,dry}$) ergab sich die Porosität (ϵ) des Polymers im gequollenem Zustand (Gl. 4.7).

$$\epsilon_P = \frac{\frac{m_{P,sw} - m_{P,dry}}{\rho_L}}{\frac{m_{P,dry}}{\rho_P} + \frac{m_{P,sw} - m_{P,dry}}{\rho_L}} \cdot 100\% \quad (4.7)$$

ρ_P angenommene Dichte des trockenen Polymers (g/mL)

ϵ_P Porosität im gequollenen Zustand (%)

Das relative Zwischenkornvolumen (ZV) der gequollenen Polymerpartikelpackung wurde mit der Gleichung 4.8 berechnet.

$$ZV = \frac{V_{P,sw} - \frac{m_{P,dry}}{\rho_P} + \frac{m_{P,sw} - m_{P,dry}}{\rho_{H_2O}}}{V_{bed,sw}} \cdot 100\% \quad (4.8)$$

ZV relatives Zwischenkornvolumen (%)

4.2.8 Beobachtung der Partikelquellung unter dem Lichtmikroskop

Eine Spatelspitze voller Polymerpartikel wurde in etwa 5 mL Wasser innerhalb von 24 Stunden zum Quellen gebracht. Die gequollenen Partikel wurden auf einen Objektträger aufgebracht und unter dem Lichtmikroskop CX 40 der Firma Olympus vermessen.

4.3 Synthese und Charakterisierungen von Dünnschicht-MIP-Kompositmembranen

4.3.1 Ablösung des Photoinitiators von der Membranoberfläche

Für die Bestimmung der zeitabhängigen Desorption des Photoinitiators von der Membran wurde eine, wie im Kap. 4.3.3 beschrieben, mit Photoinitiator vorbeschichtete Membran in die Petrischale eingelegt und 4 mL Lösungsmittel² hinzugegeben. Nach 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210 u. 270 Sekunden wurden jeweils 20 µL-Proben entnommen, auf ein Volumen von 400 µL verdünnt und der Photoinitiatorgehalt mit der HPLC bestimmt (Säule: Kromasil 100 RP C18-Säule mit 5 µm Teilchendurchmesser der Firma MZ-Analysentechnik; Eluent: Methanol/Wasser 80/20 v/v; Fluss: 0,5 mL/min).

Für die Kalibrationsreihe wurden 25 mg Benzoinethylether in 25 mL Lösungsmittel² gelöst. Von dieser Lösung wurden verschiedene Aliquote auf 25 mL aufgefüllt, so dass sich ein Gehalt zwischen 25 – 150 ppm ergab.

4.3.2 Einfluss der Initiierung auf die Membranbeschichtung

i) 30 Minuten Wartezeit vor der Belichtung

Hydrophobe PP-Membranen wurden wie in Kap. 4.3.3 i) beschrieben funktionalisiert. Die mit Benzoinethylether vorbeschichteten Membranenstücke wurden 30 Minuten in 4 mL einer Reaktionslösung, die 50 mM IA, 300 mM MBAA und ggf. 10 mM Atrazin (MIP) in Methanol enthielt, gegeben. Der Funktionalisierungsgrad dieser Membranen nach einer Belichtungszeit von 40 Sekunden ($I: 62,3 \text{ mW/cm}^2$) wurde mit Membranen verglichen, deren

² Je nach Reaktionssystem: Methanol; Acetonitril; Dichlormethan; DMF.

Funktionalisierung eine Minute nach Einbringen in die Reaktionslösung gestartet wurde.

ii) Benzophenon/Benzoinethylether Vergleich

Membranstücke der üblichen Größe wurden wie unter Kap. 4.3.3 i) funktionalisiert. An Stelle des üblichen Photoinitiators wurden sie in 8 mL einer Aceton-Lösung mit 0,1 M Benzophenon eingelegt. Die Einwirkzeit betrug ebenfalls 30 Minuten. Im Anschluss an die 15 minütige Trocknung bei 45 °C wurde die Beschichtungsmenge des Photoinitiators gravimetrisch ermittelt. Diese mit Initiator beschichteten Membranen wurden in eine Reaktionslösung von 50 mM IA, 300 mM MBAA und ggf. 10 mM Atrazin (MIP) in Methanol gegeben. Variation der Belichtungszeit führte zu unterschiedlichen Schichtdicken, die gravimetrisch bestimmt wurden.

4.3.3 Membranfunktionalisierungen als Funktion der Belichtungszeit und Bestimmung des Funktionalisierungsgrades

Es wurden zwei unterschiedliche Mikrofiltrationsmembranen aus Polypropylen verwendet (vgl. Tab. 5.18).

- i) Eine kommerzielle Polypropylen-Membran (2EHF, Membrana GmbH) wurde auf eine Fläche von 16,61 cm² zugeschnitten (Ø 4,60 cm).
- ii) Weiterhin wurden kommerzielle mit einer Polyacrylatschicht hydrophil modifizierte Mikrofiltrationsmembranen (Ø 4,70 cm) aus Polypropylen (Pall) funktionalisiert.

Diese Membranproben wurden 30 Minuten in 8 mL einer Photoinitiatorlösung (0,1 M Benzoinethylether in Aceton p.a.) eingelegt und anschließend 15 Minuten bei 45 °C getrocknet. Die Beschichtungsmenge des Photoinitiators wurde gravimetrisch ermittelt. Für die Polymerbeschichtung gab es zwei Varianten, bei denen sich die Reaktionslösungen durch die Konzentration des Photoinitiators unterschieden.

- i) 0 mM Benzoinethylether
- ii) 0,5 mM Benzoinethylether

Das Stoffmengenverhältnis zwischen dem Vernetzermomomer (300 mM) und dem funktionellen Monomer (50 mM) in den Reaktionsmischungen betrug 6 zu 1. Als Lösungsmittel diente im Allgemeinen Methanol p.a.³.

Die mit Photoinitiator beschichteten Membranen wurden von beiden Seiten mit Filterpapier bedeckt und anschließend 1 Minute in Petrischalen (Daten s. Abb. 9.2) in 4 mL der Reaktionslösung eingebracht (s. Abb. 4.5). Danach wurde mit UV-Licht einer Strahlungsintensität zwischen 45 und 65 mW/cm² (Dr. Hönle AG, UVA Print 100) belichtet. Die Strahlungsintensität betrug unterhalb des oberen Filterpapiers ca. ein Zehntel der Gesamtstrahlungsintensität. Die Polymerbeschichtung erfolgte bei unterschiedlich langen Belichtungszeiten.

Nach der Belichtung verblieben die Membranen 15 Minuten in der Reaktionslösung und wurden anschließend 30 Minuten in Methanol bei Raumtemperatur und 350 U/min gewaschen. Um eventuell anhaftende Edukte restlos zu entfernen, wurden die Membranen für mindestens 4 Stunden mit Methanol in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Nach Trocknung bei 45 °C wurde der Funktionalisierungsgrad (DG) durch Bestimmung der Gewichts Differenz ermittelt. Ein allgemeines Präparationsschema ist in der Abb. 5.6 dargestellt.

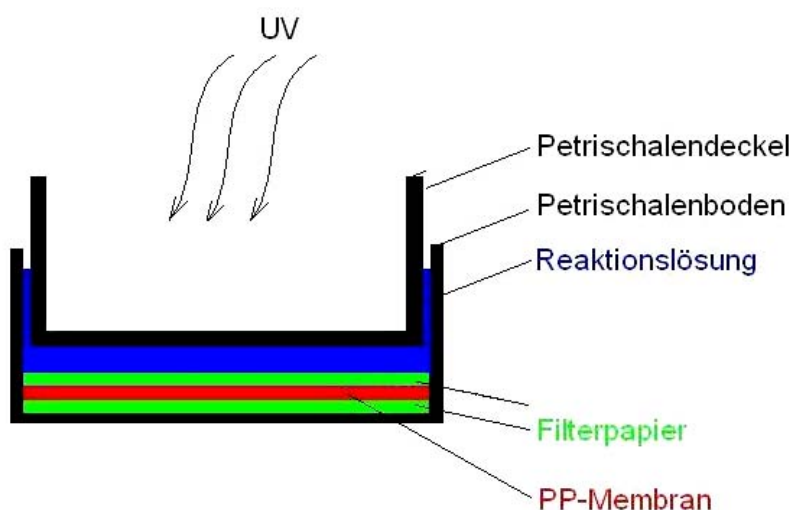


Abb. 4.5: Versuchsaufbau der Membranfunktionalisierung.

³ Die Lösungsmittel für die Präparation sind jeweils bei den Ergebnissen angegeben.

$$DG = \frac{(m_{gr} - m_0)}{m_0} \cdot m_{sp,A} \quad (4.9)$$

DG	Funktionalisierungsgrad ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
m_0	Masse der Membran vor der Beschichtung (g)
m_{gr}	Masse der Membran nach der Beschichtung (g)
$m_{sp,A}$	spezifisches Gewicht der Ausgangsmembran ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

4.3.3.1 Variation der stöchiometrischen Zusammensetzung des Reaktionsgemisches

Die Membranfunktionalisierungen wurden wie unter 4.3.3 i) beschrieben durchgeführt. Die Daten des verwendeten Membranmaterials (hydrophob, neue Charge) sind in der Tab. 5.18 aufgeführt. Das Stoffmengenverhältnis zwischen dem Vernetzermomomer und dem funktionellen Monomer in den Reaktionsmischungen wurde variiert (s. Tab. 5.37). Als Lösungsmittel diente Methanol p.a..

4.3.3.2 Membranfunktionalisierung in Gegenwart der Base Triethylamin

Die Membranfunktionalisierungen wurden wie unter 4.3.3 i) beschrieben durchgeführt. Die Daten des verwendeten Membranmaterials (hydrophob, neue Charge) sind in der Tab. 5.18 aufgeführt. Als Vernetzermolekül wurde Methylenbisacrylamid und als funktionelles Monomer Itaconsäure verwendet. Als Base wurde der Reaktionsmischung die zweifache Menge bezogen auf das funktionelle Monomer zugesetzt. Somit betrug die Konzentration von Triethylamin 100 mM.

4.3.4 REM-Aufnahmen

Die Membranproben wurden kurz in Isopropanol gelegt, dann etwa 5 Minuten in flüssigem Stickstoff getaucht und anschließend zerbrochen. Von der Bruchstelle wurden REM-Aufnahmen (Fa.: Zeiss LEO S420, 30 KV) angefertigt (8000-fache Vergrößerung).

4.3.5 Bestimmung des Kontaktwinkels in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades

Die Kontaktwinkel der beschichteten Membranen mit Wasser wurden mit dem Kontaktwinkel-Gerät OCA 15 Plus der Firma Dataphysics bestimmt. Dazu wurde siebenmal auf jeder Membranseite ein Wassertropfen auf der Membranoberfläche aufgebracht, dessen Durchmesser mindestens 3 mm betrug. Vor der eigentlichen Kontaktwinkelmessung verweilte jeder Flüssigkeitstropfen mindestens 30 Sekunden auf der Membranoberfläche. Eine Volumenreduzierung des Tropfens sollte in dieser Zeit nicht zu beobachten sein, da dies ein mögliches Indiz für das Zerfließen durch die Membranporen wäre. In diesem Fall müsste auf eine andere Kontaktwinkelmessmethode ausgewichen werden. Als Referenzprobe wurde der Kontaktwinkel an einer unbeschichteten Polypropylen-Membran gemessen.

4.3.6 Ermittlung der Membranbeschichtungshomogenität

Die Membranen wurden auf ihre Beschichtungshomogenität überprüft. Hierzu wurde ein ionischer Farbstoff verwendet, der selektiv an die sauren funktionellen Gruppen der Polymere binden konnte. Es wurden 0,5 g Toluidinblau in 500 mL Wasser gelöst. Ein Aliquot von 10 mL wurde auf 500 mL verdünnt. Die Membranen wurden für 4 Stunden in 10 mL dieser Lösung äquilibriert, anschließend mit Wasser gewaschen. Eine blaue Färbung der Membranen kennzeichnete die Anwesenheit von funktionellem Polymer.

4.3.7 Verfahren der photometrischen Säuregruppenbestimmung auf der Membranoberfläche [90]

Die Membranstücke (\varnothing 2,5 cm) wurden über Nacht in einer Lösung aus Thioninacetat in einem 1:1 Gemisch Ethanol/Wasser ($c_{\text{(Thioninacetat)}} = 0,0001 \text{ M}$) eingelegt. Anschließend wurden die Membranen jeweils 30 s in je 100 mL Ethanol gewaschen. In 10 mL eines Ethanol/Wasser Gemisches (50/50, v/v), mit einem Zusatz von 0,01 M HCl, wurde das Thioninacetat innerhalb 1,5 Stunden von der Membranoberfläche gelöst. Von der jeweiligen Lösung wurde mit einem Fluoreszenzspektrometer (Cary Eclipse, Varian) die Emission bei $\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$ (Anregung bei $\lambda_{\text{ex}} = 594 \text{ nm}$) registriert. Die Kalibrierung erfolgte in einem Ethanol/Wasser Gemisch (50/50, v/v), mit einem Zusatz von 0,01 M HCl, in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,08 μM bis 2,05 μM Thioninacetat.

4.3.8 Bestimmung saurer funktioneller Gruppen in der Polymerschicht mittels Säure-Base Rücktitration

Durch eine Säure-Base Rücktitration wurde der Gehalt an sauren funktionellen Gruppen bestimmt. Eine funktionalisierte PP-Membran (\varnothing 2,6 cm) wurde in ein 30 mL Wägegläschen gegeben und für 90 Minuten mit 25 mL Salzsäure (0,1 M) protoniert. Anschließend wurde die Membran aus der Salzsäure entfernt und 30 Minuten in Wasser gelegt, bevor sie in einem Filterhalter (Swinnex[®] Filterholder Millipore) eingebracht und fünfmal mit 5 mL Wasser durchspült wurde. Die Äquilibration erfolgte im Wägegläschen mit 25 mL Natronlauge (0,001 M) für mindestens 18 Stunden. Zwei 10 mL Aliquote der Natronlauge wurden mit Salzsäure (0,001 M) unter Verwendung einer pH-Elektrode (Cyberscan pH510, Eutech Instruments) bis zum pH-Wert 7,00 titriert. Von der Natronlauge wurde der Titer bestimmt. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit wurden zwei BLANK- bzw. MIP-Membranen ähnlichen Funktionalisierungsgrades untersucht.

Die Stoffmenge der sauren funktionellen Gruppen in der Polymerschicht berechnete sich aus der Stoffmengendifferenz der zugesetzten Natronlauge und der zurücktitrierten Salzsäure (Gl. 4.10).

$$n(\text{Carboxyl}) = n(\text{NaOH}) - n(\text{HCl}) \quad (4.10)$$

$n(\text{Carboxyl})$ Stoffmenge saurer funktioneller Gruppen in der Polymerschicht (mmol)

$n(\text{NaOH})$ Stoffmenge der zugesetzten Natronlauge (mmol)

$n(\text{HCl})$ Stoffmenge der zurücktitrierten Salzsäure (mmol)

Der Bezug der Stoffmenge auf die Polymerschichtmasse ergibt sich aus dem Funktionalisierungsgrad mit Hilfe der Gleichung 4.11.

$$n(\text{Carboxyl})_{\text{Spez}} = \frac{n(\text{Carboxyl})}{\text{DG} \cdot A_{\text{Mem}} \cdot 10^{-6}} \quad (4.11)$$

$n(\text{Carboxyl})_{\text{Spez}}$ Stoffmenge saurer funktioneller Gruppen bezogen auf Polymerschichtmasse (mmol/g)

DG Funktionalisierungsgrad ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

A_{Mem} Membranfläche (cm^2) (s. Kap. 4.3.3)

4.3.9 Permeabilitätsmessungen der Membranen

Zur Messung der Permeabilität wurde die in Abb. 4.6 gezeigte Apparatur verwendet.

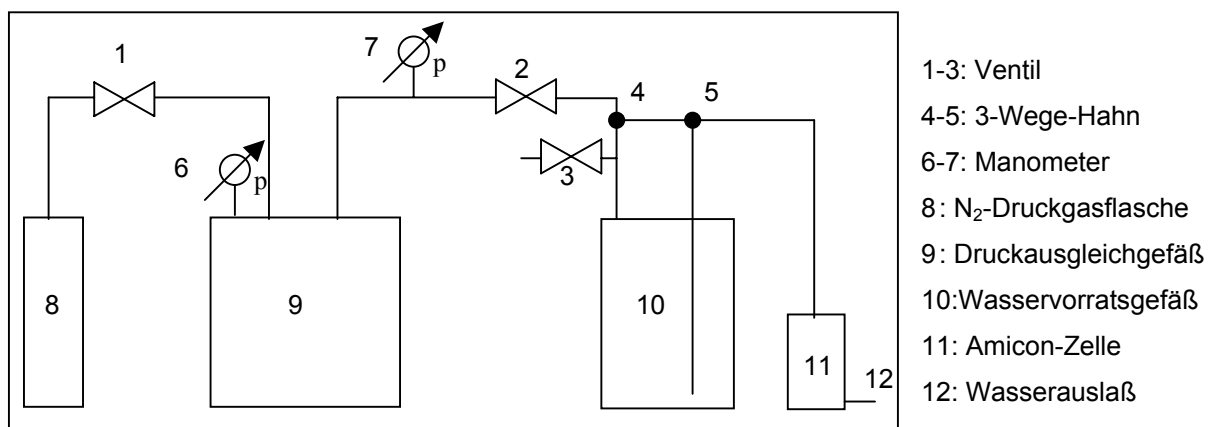


Abb. 4.6: Apparatur zur Messung der Permeabilität der Membranen.

Der Durchmesser der Membranen betrug 2,5 cm. Vor der Permeabilitätsmessung wurden die Membranen 5 Minuten in Isopropanol und anschließend 10 Minuten in Wasser äquilibriert. Danach wurden sie in der Ultrafiltrationszelle (Amicon 8010, Millipore) fixiert und 5 Minuten von VE-Wasser bei einem Druck von 0,5 bar durchströmt. Nach dieser Äquilibrierung wurden zwei Durchflussvolumina bei einer Durchflusszeit von einer Minute und einem Druck von 0,5 bar ermittelt. In Abb. 4.7 ist die Amicon-Zelle (11) abgebildet.



Abb. 4.7: Amicon-Zelle.

Zunächst wurde die Membran in die Halterung der Amicon-Zelle (11) gelegt und mit einem Gummiring fixiert. Der durchsichtige Zylinder mit Deckel wurde nun umgedreht, mit Reinstwasser gefüllt und die Halterung mit der fixierten Membran eingespannt. Es war darauf zu achten, dass der Verbindungsschlauch vom Reinstwasservorratsgefäß (10) zur Amicon-Zelle ebenfalls gefüllt war. Anschließend wurde der Wasservorratsbehälter gefüllt. Folgende Einstellungen mussten nun vorgenommen werden: Ventil (2) muss geöffnet sein, Ventil (3) geschlossen. Der Dreiwegehahn (4) wurde so eingestellt, dass er den Druckausgleichsbehälter (9) mit dem Reinstwasservorratsgefäß (10) verbindet, Dreiwegehahn (5) verbindet zu diesem Zeitpunkt den Dreiwegehahn (4) mit dem Reinstwasservorratsgefäß. Nun wurde Ventil (1) geöffnet und Stickstoff in die Apparatur geleitet, bis am Manometer (7) ein Druck von 0,1 bar angezeigt wurde. Nun wurde der Dreiwegehahn (5) so gestellt, dass der Wasservorratsbehälter (10) mit der Amicon-Zelle (11) verbunden wurde. Das nun durch die Membran fließende Wasser wurde an der Austrittsstelle (12) aufgefangen. Durch den Druckausgleichsbehälter (9) sollte eine annähernde Konstanz des Drucks während der Dauer der Messung gewährleistet werden. Nach einer Minute wurde der Dreiwegehahn (5) wieder in die Ausgangsposition gedreht und die Menge an Permeat durch Wägung bestimmt. Nach der Messung wurde der Druck erneut auf 0,1 bar eingestellt und die Messung wiederholt. Nach der zweiten Messung wurde der Vorratsbehälter für die nächste Membran mit Reinstwasser aufgefüllt. Hierzu

wurde der Dreiwegehahn (4) so gedreht, dass er (2) mit (5) verbindet, Dreiwegehahn (5) verbindet (10) mit (11). Nun konnte der Wasserbehälter geöffnet und befüllt werden.

Man beachte, dass das Wasser nur einen Teil der Membran durchströmte, da der Rand mit dem Gummiring fixiert wurde. Die Membran hatte einen Durchmesser von 2,5 cm, bei der Permeabilitätsmessung wurde eine Fläche mit einem Durchmesser von 2,1 cm durchströmt. Bei der Berechnung der Permeabilität musste deshalb mit dem reduzierten Durchmesser gerechnet werden.

4.4 Festphasenextraktion

4.4.1 Durchbruchkurven unterschiedlicher Membranen mit dem HPLC System

In einem "inline Filter" (Phenomenex®) für die HPLC wurden Membranen mit einem Durchmesser von 0,5 cm eingebaut. Der "inline Filter" bestand im Wesentlichen aus einer Filterplatte mit 0,5 µm großen Poren, mit der davor oder dahinter befindlichen Membranprobe. Der effektiv durchströmte Membrandurchmesser betrug 0,3 cm. Es wurden zwei unterschiedliche Eluenten für die Bestimmung der Durchbruchkurven verwendet.

i) 0,3 % Aceton in Wasser

Es wurden zwei unterschiedliche Volumenströme eingestellt 0,2 mL/min oder 0,05 mL/min. Aceton wurde bei einer Wellenlänge von 275 nm detektiert. Mit Hilfe der Gleichung 4.12 ließen sich die theoretischen F(t)-Kurven berechnen. Durch graphische Parameteroptimierung der Bodensteinzahlen wurden diese mit den experimentellen Kurven verglichen.

$$F(t) = \frac{c_{\text{aus}}}{c_{\text{ein}}} = \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{Bo}}{2} \cdot \frac{1 - \frac{t}{\tau}}{\sqrt{\frac{t}{\tau}}} \right) \right) \quad (4.12)$$

c_{aus}	Acetonkonzentration am Ausgang (mol/L)
c_{ein}	Acetonkonzentration am Eingang (mol/L)
Bo	Bodensteinzahl
t	Zeit (min)
τ	Verweilzeit (min)

Die Verweilzeit (τ) berechnete sich aus dem Quotienten des Volumens zwischen Injektor und Detektor (V) und dem Volumenstrom (\dot{V}) in mL/min. Aus den Bodensteinzahlen ließen sich anschließend die axialen Diffusionskoeffizienten (D_{ax}) berechnen.

$$D_{ax} = \frac{w \cdot L}{Bo} \quad (4.13)$$

w	lineare Strömungsgeschwindigkeit (m/s)
L	Reaktorlänge (m)
D_{ax}	axialer Diffusionskoeffizient (m ² /s)

ii) wässrige Atrazinlösung

Der Volumenstrom wurde auf 0,2 mL/min eingestellt. Die Atrazinkonzentration betrug 10⁻⁵ M. Der wässrigen Lösung wurde 0,1 M Glycin-Puffer hinzugefügt bei einem pH-Wert von 3,0. Atrazin wurde bei einer Wellenlänge von 220 nm detektiert.

4.4.2 Potentiometrische pK_S-Wert Bestimmung der funktionellen Gruppen im Polymer

Etwa 0,3 g Polymerpartikel wurden in ein Becherglas gegeben und mit VE-Wasser (pH 7) aufgeschlämmt. Zwei Kompositmembranen (Ø 4,6 cm) wurden für zwei Minuten in Methanol eingelegt und anschließend in ein Becherglas mit VE-Wasser (pH 7) gegeben. Mit 0,1 M Natronlauge wurde ein pH-Wert von 12 eingestellt. In 8 µL-Schritten wurde 0,1 M Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 2 hinzuge tropft. Die Wartezeit zwischen den einzelnen Tropfen betrug 2 Minuten. Im kritischen pH-Bereich wurde sie auf 30 Minuten erhöht. Der pH-Wert wurde mit einem pH-Meter (HANNA instruments 8519) gemessen.

4.4.3 Charakterisierung der Bindungsstellen durch Fluoreszenz-Spektrometrie

20 mg der Polymerpartikel (bzw. funktionalisierte Membranen) wurden unter Lichtausschluss in 10 mL eines Lösungsgemisches Aceton/Wasser (80/20 v/v) gegeben. In der Acetonphase befanden sich 15 mg/L Dansylchlorid, und die wässrige Phase enthielt 2 M Natriumcarbonat bei einem pH-Wert von 11. Nach 2 stündiger Äquilibration wurde das unspezifisch gebundene Dansylchlorid innerhalb von 5 Minuten mit Aceton herunter gewaschen und die Polymerpartikel anschließend bei 60 °C getrocknet (die Membranen mit Filterpapier abgetupft).

Für die Fluoreszenzmessung wurden die getrockneten Polymerpartikel in Wasser gegeben und die Fluoreszenz am Spektrofluorometer (RF 5001 PC, Shimadzu) ermittelt. Für die Fluoreszenzmessung wurden die getrockneten Membranen in Wasser eingelegt und die Fluoreszenz mit dem Reflexions-Fluoreszenz-Spektrometer (Fluoromax 2, JOLIN YVON Spex ISA) gemessen. Das Emissionsmaximum lag zwischen 450 nm und 550 nm bei einer Anregungswellenlänge von 330 nm.

4.4.4 Herbizid-Sorptionsmessungen für Polymerpartikel (Kurzzeit-Sorptionen)

Etwa 10 mg trockenes Polymer wurden in einem Schnappdeckelgläschen eingewogen.

Verfahren A: Ohne Polymervorquellung

4 mL einer wässrigen Atrazinlösung (10^{-5} M) wurde auf das trockene Polymer gegeben. Nach einer Sorptionszeit von 5 Minuten unter ständigem Schwenken (1200 U/min) wurde eine Probe mit Hilfe einer Spritze entnommen. Der evtl. vorhandene Polymerfeststoff wurde unter Verwendung eines Spritzenaufsatzfilters abgetrennt. Die klare, wässrige Probe wurde unverdünnt am UV-VIS-Spektrometer bei einer Wellenlänge von 220 nm vermessen. Die Atrazinkonzentration berechnete sich mit dem Lambert Beer'schen Gesetz (Gl. 4.14).

Verfahren B: Mit Polymervorquellung

Zum trockenen Polymer wurden 2 mL Wasser gegeben. Das Schnappdeckelgläschen wurde verschlossen und das Polymer für 24 Stunden gequollen. Die Proben wurden weiterbehandelt, wie im Verfahren A beschrieben.

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (4.14)$$

E	Extinktion
ε	molarer Extinktionskoeffizient (cm^2/mmol)
c	Konzentration (mmol/cm^3)
d	Schichtdicke der Küvette (cm)

4.4.5 Herbizid-Sorption und -Elution für Polymerpartikel (Langzeit-Sorptionen)

Zwischen 10 mg und 30 mg trockenes Polymer wurden in einem Schnappdeckelgläschen eingewogen, 4 mL einer Atrazinlösung (22,0 mg/L Atrazin in Methanol) hinzugegeben und die Gläschen verschlossen. Nach 24 Stunden wurde der Polymerfeststoff von der überstehenden Lösung in einer Zentrifuge (4800 U/min, 13 Minuten) getrennt und die Lösung abpipettiert. Das Polymer wurde zweimal mit jeweils 4 mL Wasser etwa 2 Minuten gewaschen. Nachdem die Waschlösungen vom Feststoff in der Zentrifuge entfernt wurden, kamen für eine Einwirkzeit von 2 Minuten 4 mL einer Elutionslösung (Wasser pH 2) hinzu. Von allen Lösungen wurde die Absorption bei 220 nm mit dem UV-VIS-Spektrometer ermittelt. Aus ihr ließ sich die Konzentration von Atrazin berechnen.

Eine weitere Variante war die Verwendung der Module wie in Kap. 4.4.6 beschrieben. An Stelle des Durchflusses der Sorptionslösung wurden die Polymerpartikel mit 1 mL der Sorptionslösung versetzt und die PP-Filtrationskanülen verschlossen.

4.4.6 Herbizid-Sorptionskapazität von Polymerpartikeln unter dynamischen Bedingungen

Die dynamischen Herbizid-Sorptionsmessungen für die Festphasenextraktion mit Polymerpartikeln wurden in der Sorptionsanlage "Preppy" der Firma Supelco durchgeführt.

Im Allgemeinen hatte die wässrige Sorptionslösung einen Herbizidgehalt von jeweils 10^{-5} M. 10 mL dieser Lösung wurden innerhalb einer Minute durch die Polymerpackung gesaugt. Mit der HPLC (s. Kap. 4.1.4) wurde der Herbizidgehalt im unverdünnten Permeat direkt bestimmt. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit wurden Vierfachbestimmungen durchgeführt. Die Differenz der Herbizidstoffmenge in der Lösung vor der Sorption und nach der Sorption, bezogen auf die spezifische Oberfläche ergibt die Herbizid-Sorptionskapazität der Polymerpartikel (Gl. 4.15).

$$SK_{\text{Herb}} = \frac{n_{\text{Herb,feed}} - n_{\text{Herb,perm}}}{m_p \cdot S_{\text{Spezf.}}} \quad (4.15)$$

SK_{Herb}	Herbizid-Sorptionskapazität (mmol/m^2)
$n_{\text{Herb,feed}}$	Stoffmenge Herbizid in der Sorptionslösung vor (Zustrom) der Sorption (mmol)
$n_{\text{Herb,perm}}$	Stoffmenge Herbizid in der Sorptionslösung nach (Permeat) der Sorption (mmol)
m_p	Masse der Polymerpartikelpackung für die Sorptionsmessung (g)
$S_{\text{Spezf.}}$	spezifische Oberfläche der Polymerpartikel (m^2/g)

4.4.7 Atrazin-Sorptionskapazität in Abhängigkeit von pH-Wert und Pufferkonzentration

Die Durchführung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift für Polymerpartikel (s. Kap. 4.4.6) und für Kompositmembranen (Kap. 4.4.9).

Für die Bestimmung der pH-abhängigen Atrazin-Sorptionskapazität enthielten die jeweiligen Sorptionslösungen 100 mM einer Puffersubstanz. In den Sorptionslösungen mit einem pH-Wert größer als 5,6 fungierte Kaliumdihydrogenphosphat, und bei einem pH-Wert von 3,5 Glycin als Puffersubstanz.

Für die Bestimmung der Atrazin-Sorptionskapazität als Funktion der Pufferkonzentration betrugen die pH-Werte der jeweiligen Sorptionslösungen 3,5. Die zugesetzte Puffersubstanz war Glycin in unterschiedlichen Konzentrationen (5 mM, 10 mM, 20 mM und 100 mM). Die

verwendeten Polymerpartikel wurden wie unter Kap. 4.2.2 beschrieben präpariert. Die verwendeten BLANK/MIP-Kompositmembranen wurden wie unter Kap. 4.3.3 i) beschrieben präpariert.

4.4.8 Selektive Herbizidsorption von Kompositmembranen und Polymerpartikeln

Die Durchführung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift für Polymerpartikel (s. Kap. 4.4.6) und für Membranen (Kap. 4.4.9). Die Sorptionslösung für die Bestimmung der Selektivität enthielt jeweils 10^{-5} M Atrazin (2,16 mg/L) und 10^{-5} M Simazin (2,06 mg/L). Die Pufferkonzentration betrug 100 mM Glycin, bei einem pH-Wert zwischen 3,0 und 3,5. Die verwendeten Polymerpartikel wurden wie unter Kap. 4.2.2 beschrieben präpariert. Die Herbizidstoffmengen wurden wie unter Kap. 4.1.4 beschrieben mit der HPLC gemessen. Die Herbizidselektivität berechnete sich nach der Gleichung 4.17. Im Falle der Atrazin/Desmetryn Selektivität wurde anstelle von Simazin 10^{-5} M (2,13 mg/L) Desmetryn eingewogen.

$$n_{\text{Herb,sorp}} = n_{\text{Herb,feed}} - n_{\text{Herb,perm}} \quad (4.16)$$

$n_{\text{Herb,sorp}}$	adsorbierte Stoffmenge Atrazin (Simazin oder Desmetryn) (mmol)
$n_{\text{Herb,feed}}$	Stoffmenge Atrazin (Simazin oder Desmetryn) in der Sorptionslösung vor (Zustrom) der Sorption (mmol)
$n_{\text{Herb,perm}}$	Stoffmenge Atrazin (Simazin oder Desmetryn) in der Sorptionslösung nach (Permeat) der Sorption (mmol)

$$S = \left(\frac{n_{\text{a,sorp}}}{n_{\text{s,sorp}}} - \frac{n_{\text{a,feed}}}{n_{\text{s,feed}}} \right) \quad (4.17)$$

S	Selektivität zwischen Atrazin und dem äquivalenten Herbizid
$n_{\text{a,sorp}}$ ($n_{\text{a,sorp}}$)	adsorbierte Stoffmenge Atrazin (Simazin oder Desmetryn) (mmol)
$n_{\text{a,feed}}$ ($n_{\text{a,feed}}$)	Stoffmenge Atrazin (Simazin oder Desmetryn) in der Sorptionslösung vor (Zustrom) der Sorption (mmol)

4.4.9 Dynamische Herbizid-Sorptionsmessungen von BLANK/MIP-Kompositmembranen

Die BLANK/MIP-Kompositmembranen wurden einer Festphasenextraktion unterzogen. Aus den beschichteten Membranen (s. Kap. 4.3.3 i)) wurde jeweils eine runde Probe mit einem Durchmesser von 2,6 cm ausgeschnitten. Diese Probe wurde fünf Minuten in Isopropanol eingelegt und anschließend in einem Spritzenaufsatzfilter (Swinnex[®] Filterholder Millipore) eingebracht. Zur Gewährleistung einer homogenen und reproduzierbaren Durchströmung der Membran wurde diese mit einem PE-Gewebesieb (SST Thal “Estal Mono PE 30“, Maschenweite 30 µm) bedeckt. Mit einer Spritze wurden 10 mL der Sorptionslösung innerhalb von einer Minute durch die Spritzenfilter gedrückt. Die Herbizidstoffmengen wurden mit der HPLC bei einer Wellenlänge von 220 nm, wie unter Kap. 4.1.4 beschrieben, bestimmt. Die Herbizid-Sorptionskapazität berechnet sich mit der Gleichung 4.18. Im Anschluss an den Sorptionsschritt wurde das auf der Membranoberfläche gebundene Herbizid mit 10 mL einer Elutionslösung (Wasser/Methanol 85/15, v/v 100 mM HCl), 10 mL Methanol p.a. und 10 mL Wasser heruntergewaschen.

$$SK_{\text{Herb}} = \frac{n_{\text{Herb,feed}} - n_{\text{Herb,perm}}}{m_{\text{Mem}} \cdot S_{\text{M,Spezf.}}} \quad (4.18)$$

SK_{Herb}	Herbizid-Sorptionskapazität (mmol/m ²)
$n_{\text{Herb,feed}}$	Stoffmenge Herbizid in der Sorptionslösung vor (Zustrom) der Sorption (mmol)
$n_{\text{Herb,perm}}$	Stoffmenge Herbizid in der Sorptionslösung nach (Permeat) der Sorption (mmol)
m_{Mem}	Masse der Membran (Ø 2,1 cm) für die Sorptionsmessung (g)
$S_{\text{M,Spezf.}}$	spezifische Oberfläche der Membran (m ² /g)

4.4.9.1 Sorption von Atrazin zur Überprüfung der reproduzierbaren Membranpräparation

Es wurden hydrophobe funktionalisierte Membranen (IA, MBAA, MeOH, s. Kap. 4.3.3 i)) verwendet. Die Daten des verwendeten Membranmaterials (hydrophob, neue Charge) sind in der Tab. 5.18 aufgeführt. Fünf Membranen ähnlichen Funktionalisierungsgrades wurden in jeweils Vierfachbestimmungen den Atrazin-Sorptionsmessungen (s. Kap. 4.4.9) bei einem pH-Wert von 7,0 unterzogen.

4.4.9.2 Sorption von Atrazin aus Lösungen mit variiertem Methanol/Wassergehalt

Der Methanolgehalt in den Sorptionslösungen betrug 100%, 80%, 60%, 40% und 20%. Die Sorptionsmessung erfolgte wie unter Kap. 4.4.9 beschrieben, jedoch ohne das PE-Gewebesieb und mit zwei statt mit einer Membran im Filterhalter.

4.4.9.3 Variation des Atrazin/Simazin Verhältnisses in der Sorptionslösung

Es wurden drei unterschiedliche wässrige Sorptionslösungen verwendet, in denen die Herbizid-Gesamtkonzentration ($2 \cdot 10^{-5}$ M) konstant gehalten wurde. Das Atrazin/Simazin Verhältnis betrug 3 zu 1, 1 zu 1 und 1 zu 3. Die Pufferkonzentration betrug 100 mM Glycin, bei einem pH-Wert von 3,0.

4.4.10 Herbizid-Bindungskapazität durch dynamische Desorptionsmessungen

Nach dem Sorptionsschritt (Kap. 4.4.9) wurden 10 mL geeigneter Waschlösung innerhalb einer Minute mit einer Spritze durch das Spritzenaufsatzfilter (d.h. Membran) gedrückt. Die verschiedenen Zusammensetzungen der Waschlösungen sind den Abb. 5.69 bis Abb. 5.71 zu

entnehmen. Die Herbizidstoffmengen wurden mit der HPLC bei einer Wellenlänge von 220 nm bestimmt. Auf den benötigten Eluenten für die HPLC wird in Kap. 4.1.4 verwiesen. Die Menge von fest auf der Membranoberfläche gebundenem Herbizid wird mit der Gleichung 4.19 berechnet. Im Anschluss an den Waschvorgang wurde das auf der Membranoberfläche verbliebene Herbizid mit 10 mL einer Elutionslösung (Methanol/Wasser 15/85, v/v 100 mM HCl), 10 mL Methanol p. a. und 10 mL Wasser heruntergewaschen. Die Herbizidstoffmenge in der jeweiligen Elutionslösung wurde in einer HPLC-Kontrollmessung ermittelt und war gleich der fest gebundenen Herbizidstoffmenge (Gl. 4.19). Der Verlauf der Festphasenextraktion wird in der Abb. 4.8 illustriert.

$$FK_{\text{Herb}} = \frac{n_{\text{Herb,feed}} - n_{\text{Herb,perm}} - n_{\text{Wasch}}}{m_{\text{Mem}} \cdot S_{\text{M,Spezf.}}} \quad (4.19)$$

$$FK_{\text{Herb}} \geq \frac{n_{\text{elute}}}{m_{\text{Mem}} \cdot S_{\text{M,Spezf.}}} \quad (4.20)$$

FK_{Herb}	Bindungskapazität von fest gebundenem Herbizid (mmol/m^2)
$n_{\text{Herb,feed}}$	Stoffmenge Herbizid in der Sorptionslösung vor (Zustrom) der Sorption (mmol)
$n_{\text{Herb,perm}}$	Stoffmenge Herbizid in der Sorptionslösung nach (Permeat) der Sorption (mmol)
n_{Wasch}	Stoffmenge Herbizid in der Waschlösung (mmol)
n_{elute}	Stoffmenge Herbizid in der Elutionslösung (mmol)
m_{Mem}	Masse der Membran (\varnothing 2,1 cm) für die Sorptionsmessung (g)
$S_{\text{M,Spezf.}}$	spezifische Oberfläche der Membran (m^2/g)

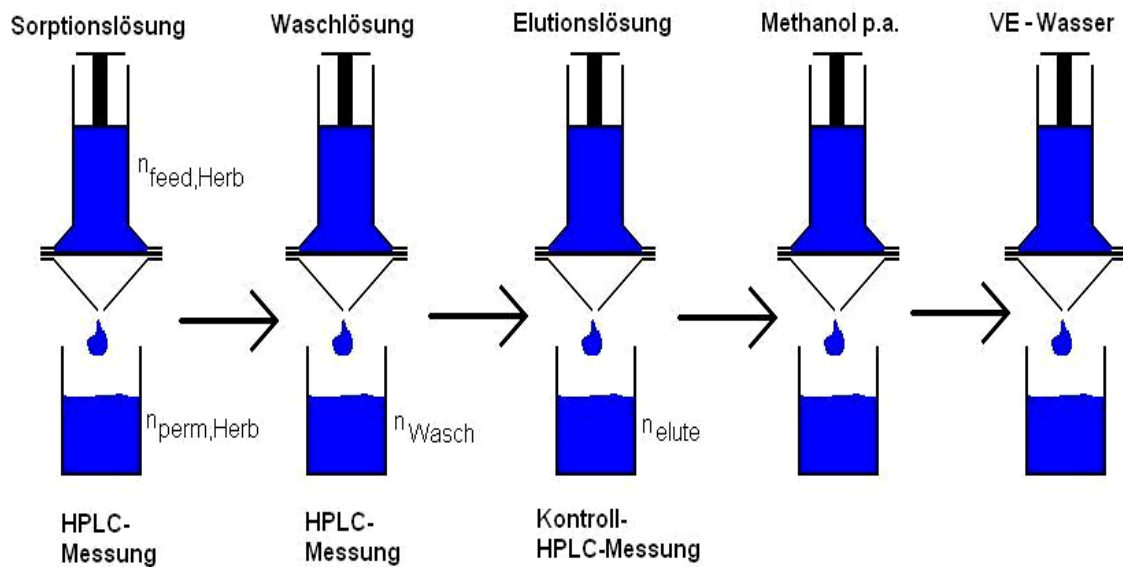


Abb. 4.8: Schema der Festphasenextraktion mit Dünnschicht Kompositmembranen.

4.4.11 Ermittlung der Pufferkapazität der Waschlösungen

Ein 10 mL Aliquot der jeweiligen Waschlösung (s. Abb. 5.69 – Abb. 5.71) wurde in ein Becherglas gefüllt und der pH-Wert mit Salzsäure auf 2,0 eingestellt. Durch tropfenweise Zugabe 0,1 molarer Natronlauge (0,5 mL Schritte) wurde bis zum pH-Wert von 4 titriert.

5 Ergebnisse

5.1 Vorversuche

5.1.1 Inhibitorabtrennung aus den Monomeren

Der MAA sowie dem EDMA wurden vom Hersteller zwischen 100 – 250 ppm 4-Hydroxyanisol (HQME) zur Stabilisierung zugesetzt (Tab. 5.1). Vor dem Gebrauch dieser Monomere sollte der Inhibitorzusatz zur Gewährleistung höherer Umsätze weitestgehend entfernt werden. Für MAA geschah dies mittels Vakuumdestillation. Der Inhibitor konnte aus dem EDMA nicht destillativ abgetrennt werden. Daher empfahl sich die Verwendung eines kommerziellen Inhibitorentferners auf Basis von Al_2O_3 . Der Inhibitorgehalt nach diskontinuierlicher Abtrennung wurde mit Hilfe der HPLC quantifiziert.

Tab. 5.1: HQME-Gehalt im EDMA.

Inhibitorabtrennung	HQME-Gehalt in EDMA (mg/L)
-	98,2
Batch-Verfahren	37,6

Der Inhibitorgehalt im EDMA wurde im Batch-Versuch auf etwa 38% des vom Chemikalienhersteller zugesetzten Anfangsgehalts reduziert.

5.1.2 Abschätzung der Hydrophobie zweier Herbizide mit Hilfe der Chromatographie

Unter Verwendung der HPLC wurde die unterschiedliche Affinität der Herbizide Atrazin, Desmetryn und Simazin zu einer hydrophoben festen Phase (RP C18-Säule) untersucht. Die Kapazitätsfaktoren geben Auskunft über die relative Hydrophobie der Herbizide.

Als Eluenten wurden die Waschlösungen aus den SPE-Experimenten verwendet (s. Kap. 5.6.3 Methanol/Puffer-, Acetonitril/Puffer-Gemisch, 40/60 v/v). So ließen sich aus den Kapazitätsfaktoren für den jeweiligen Eluenten Trennfaktoren berechnen, die Auskunft über Trennleistung der Eluenten für die beiden Herbizide gab. Diese Ergebnisse ließen sich auf die Waschbedingungen funktionalisierter hydrophober Membranen in der SPE

übertragen (vgl. Kap. 5.6). Weiterhin ließ sich der Beitrag hydrophober Wechselwirkungen am Gesamtmechanismus bei der Bindung an MIPs betrachten.

Tab. 5.2: Kapazitätsfaktoren.

Eluent		k'
Methanol/Puffer	Atrazin	1,55
Methanol/Puffer	Desmetryn	1,25
Methanol/Puffer	Simazin	0,56
Acetonitril/Puffer	Atrazin	3,28
Acetonitril/Puffer	Desmetryn	1,61
Acetonitril/Puffer	Simazin	1,61

Tab. 5.3: Atrazin/Simazin Trennfaktoren.

Eluent	α
Methanol/Puffer	2,77
Acetonitril/Puffer	2,04

Tab. 5.4: Atrazin/Desmetryn Trennfaktoren.

Eluent	α
Methanol/Puffer	1,24
Acetonitril/Puffer	2,04

5.2 Präparation von Polymerpartikeln

Die Präparation der Polymerpartikel folgte dem Fließschema der Abb. 5.1. Im Anschluss an die UV-initiierte radikalische Polymerisation ließ man die Reaktion abklingen, bevor die Partikel über einen Büchner-Trichter vorgereinigt wurden. In der Soxhlet-Apparatur wurden die Partikel gründlich gereinigt, anschließend getrocknet und gemörsert. Im letzten Schritt erfolgte die Fraktionierung. Die wichtigsten Präparationsparameter (Schutzgas, Reaktionsgefäß), sowie die notwendige Extraktionszeit und Fraktionierungsparameter sollten im Einzelnen untersucht werden.

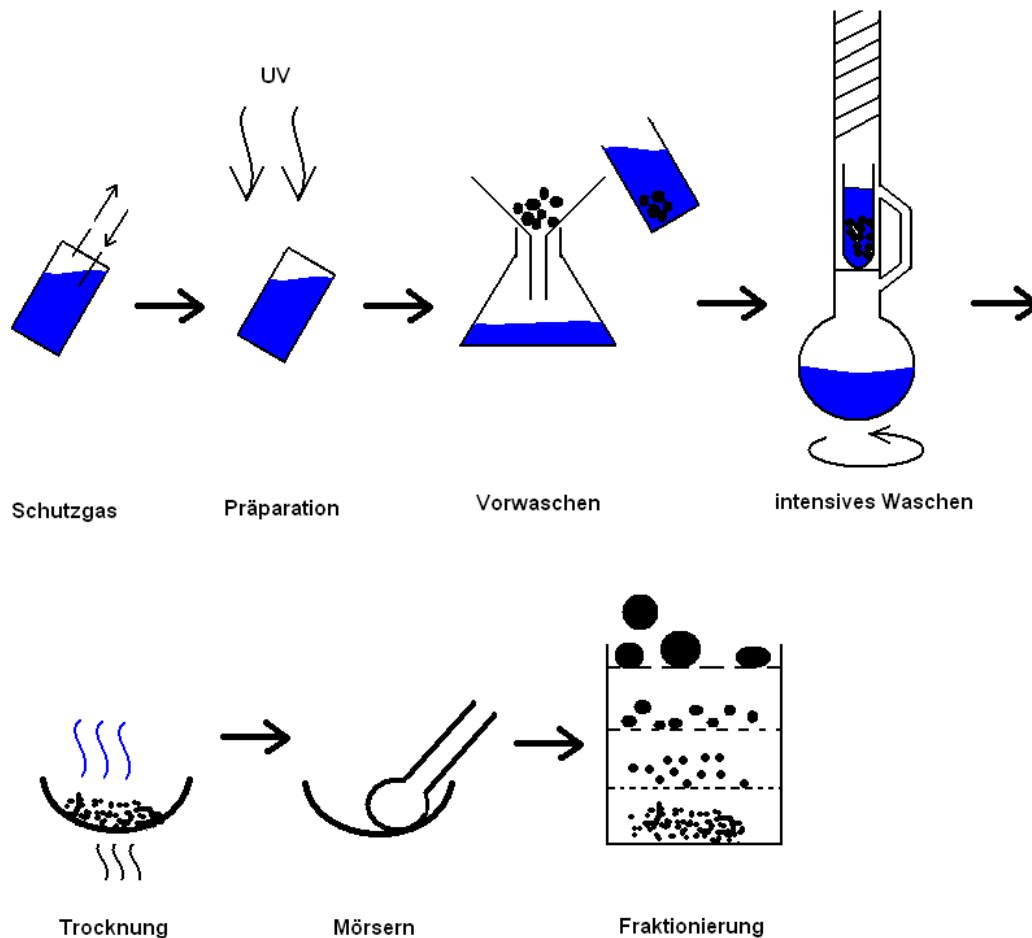


Abb. 5.1: Fließschema der Polymerpartikelpräparation.

5.2.1 Polymereigenschaften in Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen

In diesem Kapitel wurden Methoden etabliert, die eine reproduzierbare Polymerpartikelpräparation gewährleisten. Es wurde der Einfluss einer Schutzgasatmosphäre und der Geometrie des Reaktionsgefäßes auf die Polymerausbeute, die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen im unteren Meso- bis Mikroporenbereich untersucht. Die Durchführung erfolgte wie in Kap. 4.2.1 beschrieben.

Tab. 5.5: Einfluss der Argon-Begasungszeit auf die Ausbeute, die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen (IA, MBAA, MeOH; $d < 6$ nm) von Polymerpartikeln.

Begasungszeit (min)	Polymerausbeute (%)	Spezifische Oberfläche (m^2/g)	Porenvolumen ($d < 6$ nm) (mL/mg)
0	$42,2 \pm 1,3$	$47,3 \pm 1,7$	$23,4 \pm 1,5$
10	$78,5 \pm 0,7$	$48,0 \pm 1,6$	$14,3 \pm 0,7$

Tab. 5.6: Einfluss der Geometrie des Reaktionsgefäßes auf die Ausbeute, die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen (IA, MBAA, MeOH; $d < 6$ nm) von Polymerpartikeln (10 min Argon Begasung).

Reaktionsgefäß	Polymerausbeute (%)	Spezifische Oberfläche (m^2/g)	Porenvolumen ($d < 6$ nm) (mL/mg)
Schraubdeckelglas mit Septum verschlossen	$78,5 \pm 0,7$	$48,0 \pm 1,6$	$14,3 \pm 0,7$
Becherglas mit Petrischale bedeckt	$54,8 \pm 9,6$	$31,2 \pm 0,6$	$10,0 \pm 0,2$

5.2.2 Extraktion der Polymerpartikel

Die Polymerpartikel werden gewöhnlich im Anschluss an den Waschvorgang kontinuierlich in Soxhlet-Apparaturen intensiv gewaschen. Für die Bestimmung der notwendigen Mindestextraktionszeit wurden Lösungsmittelproben aus dem Extraktionsgefäß mittels UV-VIS-Spektrometrie untersucht. Die Herbizide (Atrazin, Simazin und Desmetryn) wurden in allen SPE-Versuchen bei 220 nm quantifiziert (vgl. Kap. 4.1.4). Daher sollten die Polymerpartikel vor ihrer Verwendung in den SPE-Versuchen keine Absorptionsbande, verursacht durch nicht reagiertes Monomer, im Polymernetzwerk befindliche Oligomere, oder ausblutendes Templat (Atrazin) im Lösungsmittel, bei dieser Wellenlänge hervorrufen. In Abb. 5.2 wird nur die Absorption an Stelle einer Stoffmenge oder Konzentration dargestellt, da sich diese aus der Summe von mehreren Verbindungen zusammensetzte und damit kein eindeutig bestimmbarer molarer Extinktionskoeffizient verwendet werden konnte. Die Durchführung erfolgte wie in Kap. 4.2.5 beschrieben.

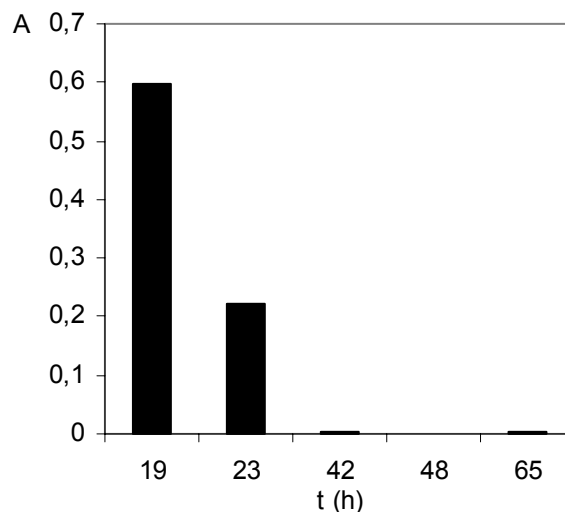


Abb. 5.2: Zeitabhängige Absorption (220 nm) der Methanol-Waschlösung (Polymerpartikel aus einem 300 mL Reaktionsansatz; ca. 80% Ausbeute (IA, MBAA, MeOH)).

5.2.3 Fraktionierung der Polymerpartikel

Alle Polymerpartikel sollten für die Verwendung in der Festphasenextraktion eine einheitliche Form besitzen, somit musste für eine homogene Partikelgrößenverteilung gesorgt werden. Daher wurden die getrockneten Polymere im Anschluss an die Soxhlet-Extraktion gemörst und gesiebt. Die Siebkennzahl betrug 2,4. Somit lag der Siebvorgang im schonenden Bereich für rieselfähige Güter [91]. In der Abb. 5.3 ist der Polymerpartikelanteil eines exemplarischen Copolymers in den unterschiedlichen Fraktionen in Abhängigkeit von der Siebdauer dargestellt.

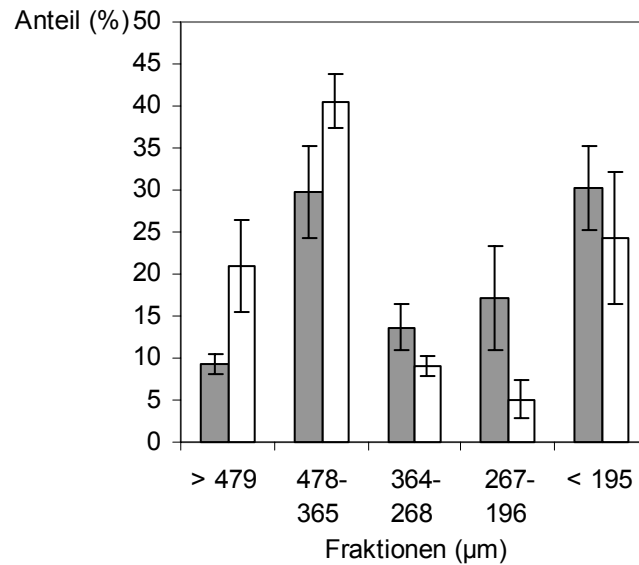


Abb. 5.3: Partikelgrößenverteilung (MAA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Siebzeit, Masse des Siebgutes ca. 1 g, • 24 h, ○ 1,5 h.

Der Einfluss der aufgegebenen Siebgutmasse wurde im Folgenden untersucht. Dazu sind in Abb. 5.4 die Fraktionsanteile der Polymerpartikel aufgeführt.

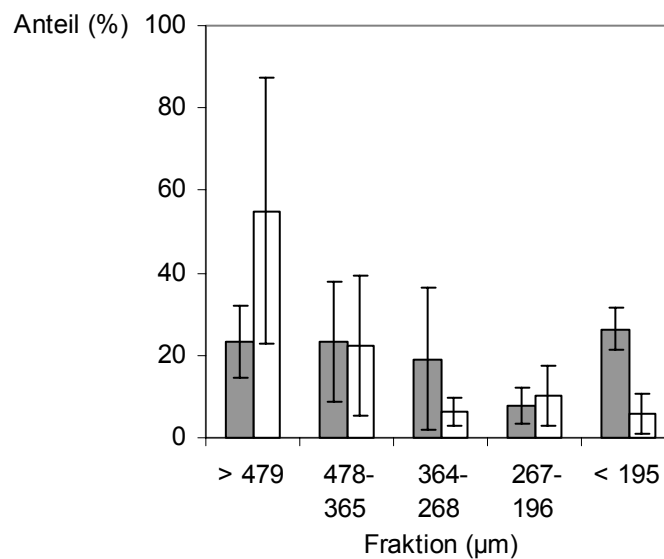


Abb. 5.4: Partikelgrößenverteilung (IA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Siebgutaufgabe, Siebzeit: 90 min, • < 1 g, ○ > 1 g.

5.2.4 Spezifische Oberfläche als Funktion der Partikelgrößenverteilung bei unterschiedlicher Polymerzusammensetzung

Nach der Größenfraktionierung wurden Polymerpartikel in Bezug auf ihre Porenstruktur charakterisiert (s. Tab. 5.7). Für ein nichtporöses Gut sollte sich bei konstanter Masse mit Verkleinerung der Partikelgröße die Oberfläche vergrößern. Ein Anstieg der spezifischen Oberfläche von oben nach unten in den jeweiligen Spalten der Tab. 5.7 wäre ein Hinweis auf einen Einfluss der Partikelform auf die Porenstruktur. Unter der Annahme nichtporöser, kugelförmiger Partikel würde sich die spezifische Oberfläche von der Fraktion 478 – 365 μm zu 267 – 196 μm verdoppeln. Die kleinste Partikelfraktion (24 – 63 μm) hätte eine 16-fach vergrößerte spezifische Oberfläche. Außerdem könnte ein durch das Templatmolekül erzeugter “Imprint“ im Polymernetzwerk eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche (BLANK/MIP-Vergleich) bewirken. Weiterhin sollte der Einfluss auf die spezifische Oberfläche durch die Variation des funktionellen Monomers gezeigt werden.

Tab. 5.7: Spezifische Oberfläche als Funktion der Partikelgrößenverteilung unterschiedlicher Polymerzusammensetzungen (MAA, AMPS oder IA, MBAA, MeOH).

Partikelgrößenverteilung (μm)		Spezifische Oberfläche (m^2/g)		
		MAA	AMPS	IA
478-365	BLANK	68,9	1,9	23,6
	MIP	52,8	n. b.	25,0
364-268	BLANK	62,5	1,8	23,3
	MIP	41,7	n. b.	n. b.
267-196	BLANK	71,2	1,2	22,3
	MIP	58,9	1,1	n. b.

5.2.5 Porenvolumen als Funktion der Partikelgrößenverteilung

Die Porenfraktion mit einem Durchmesser von $< 6 \text{ nm}$ lieferte den größten Beitrag am Gesamtporenvolumen der Polymerpartikel unterhalb des Makroporenbereichs (s. Tab. 9.3).

Somit sollte diese Porenfraktion auch eine wichtige Rolle bei der Herbizidsorption in der Festphasenextraktion besitzen. Daher wird in der Tab. 5.8 dieser untere Meso- bis Mikroporenbereich genauer betrachtet. Möglicherweise könnten "Imprints" im Polymernetzwerk eine Erhöhung des Porenvolumens (BLANK/MIP-Vergleich) bewirken (vgl. Kap. 5.2.4). Weiterhin sollte der Einfluss auf das Porenvolumen durch die Variation des funktionellen Monomers gezeigt werden.

Tab. 5.8: Porenvolumen im trockenen Zustand (von Porenradien < 6 nm) unterschiedlicher Polymere (MAA, AMPS oder IA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung.

Partikelgrößenverteilung (µm)		Porenvolumen (mL/mg)		
		MAA	AMPS	IA
478-365	BLANK	18,0	4,0	7,5
	MIP	13,5	n. b.	7,9
364-268	BLANK	18,0	0,9	7,8
	MIP	9,9	n. b.	n. b.
267-196	BLANK	21,3	2,2	7,8
	MIP	15,5	1,7	n. b.

5.2.6 Porenvolumen, Porosität und Zwischenkornvolumen von Polymerpartikeln im gequollenen Zustand

In Abhängigkeit des Vernetzungsgrades quellen Polymere in Lösungsmitteln unterschiedlich stark. Das Quellverhalten ist prinzipiell von den Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, welche durch die Löslichkeitsparameter beschrieben werden, und dem osmotischen Druck (Salzkonzentration in der Lösung) abhängig [92]. Durch die Quellung besitzen die Polymerpartikel ein anderes Porenvolumen als im trockenen Zustand (aus BET-Messungen). Eine Bestimmung der Porosität unter SPE-Bedingungen (Polymerpartikel im gequollenen Zustand) wurde aus der Kombination gravimetrischer und volumetrischer Messungen (s. Kap. 4.2.7) möglich. Zusätzlich ließ sich aus den Quellungsdaten das Zwischenkornvolumen der Polymerpartikelpackung errechnen.

Im Folgenden werden Polymerpartikel aus dem Reaktionsgemisch IA, MBAA, Methanol charakterisiert. Die Tab. 5.9 enthält die Lösungsmittelaufnahmen, die durch Differenzwägungen des Polymers ermittelt wurden. In der Tab. 5.10 sind die Lösungsmittelaufnahmen aufgeführt, die aus Volumendifferenzmessungen hervorgingen. Die Porositäten der Polymerpartikel im gequollenen Zustand wurden aus den Daten aus Tab. 5.9 und Tab. 5.10 mit Hilfe der Gleichung 4.7 berechnet und sind in der Tab. 5.11 zusammengefasst.

Tab. 5.9: Lösungsmittelaufnahme ermittelt durch Differenzwägungen eines Polymers (IA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Polymerpartikelgröße.

Partikelgrößen- verteilung (μm)	Lösungsmittelaufnahme (%)				
	H ₂ O	MeOH	DMF	MeCN	CH ₂ Cl ₂
364-268	34 \pm 3	40 \pm 5	40 \pm 3	26 \pm 4	17 \pm 4
267-196	33 \pm 6	37 \pm 3	39 \pm 0	32 \pm 2	13 \pm 0

Tab. 5.10: Volumenquellung ermittelt durch Volumendifferenzmessungen eines Polymers (IA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Polymerpartikelgröße.

Partikelgrößen- verteilung (μm)	Volumenquellung (%)				
	H ₂ O	MeOH	DMF	MeCN	CH ₂ Cl ₂
364-268	18 \pm 4	10 \pm 0	15 \pm 0	0	20 \pm 7
267-196	10 \pm 0	5 \pm 0	10 \pm 0	0	18 \pm 4

Tab. 5.11: Porenvolumen im gequollenem Zustand des IA, MBAA Polymers in Abhängigkeit der Polymerpartikelgröße und vom Lösungsmittel.

Partikelgrößen- verteilung (μm)	Porenvolumen (mL/g)				
	H ₂ O	MeOH	DMF	MeCN	CH ₂ Cl ₂
364-268	2,7 \pm 0,1	5,1 \pm 0,2	3,9 \pm 0,1	4,6 \pm 0,4	-
267-196	3,7 \pm 0,0	5,0 \pm 0,3	4,6 \pm 0,1	5,2 \pm 0,3	-

Es wurde eine Zunahme des Porenvolumens aus Messungen im organischen Lösungsmittel im Vergleich zu Messungen im wässrigen Medium beobachtet (Tab. 5.11).

Die Siebfraction $< 195 \mu\text{m}$ der Polymerpartikel mit MAA und IA als funktionelles Monomer (s. Kap. 9.5) wurde einer weiteren Siebung unterzogen. Die Polymerpartikelfraktion mit einem Durchmesser zwischen $24 - 63 \mu\text{m}$ ist für die Festphasenextraktion von besonderem Interesse, da bei dieser Partikelgröße der Einfluss des Stoffübergangs weit geringer sein soll als bei größeren Partikelfractionen. Mit Hilfe der Gleichungen 4.7 und 4.8 wurden das Porenvolumen, die Porosität und das Zwischenkornvolumen (Tab. 5.14 – Tab. 5.16) aus den Quellungsdaten (Tab. 5.12 und Tab. 5.13) berechnet.

Tab. 5.12: Lösungsmittelaufnahme ermittelt durch Differenzwägungen zweier Polymere unterschiedlichen funktionellen Monomers (MAA oder IA, MBAA, MeOH) in Wasser und Methanol (Polymerpartikelgröße: $24 - 63 \mu\text{m}$)

Funktionelles Monomer		Lösungsmittelaufnahme (%)	
		H ₂ O	MeOH
MAA	BLANK	39 ± 6	39 ± 5
	MIP	53 ± 5	63 ± 4
IA	BLANK	41 ± 4	28 ± 1
	MIP	37 ± 4	33 ± 3

Tab. 5.13: Volumenquellung ermittelt durch Volumendifferenzmessungen zweier Polymere unterschiedlichen funktionellen Monomers (MAA oder IA, MBAA, MeOH) in Wasser und Methanol (Polymerpartikelgröße: $24 - 63 \mu\text{m}$)

Funktionelles Monomer		Volumenquellung (%)	
		H ₂ O	MeOH
MAA	BLANK	20 ± 0	5 ± 4
	MIP	24 ± 2	29 ± 2
IA	BLANK	10 ± 0	8 ± 0
	MIP	0	0

Tab. 5.14: Porenvolumen im gequollenen Zustand zweier Polymere unterschiedlichen funktionellen Monomers (50 mM MAA oder IA, MBAA, MeOH) in Wasser und Methanol (Polymerpartikelgröße: 24 – 63 μm)

Funktionelles Monomer		Porenvolumen (mL/g)	
		H ₂ O	MeOH
MAA	BLANK	1,5 \pm 0,2	3,0 \pm 0,8
	MIP	1,7 \pm 0,2	1,7 \pm 0,4
IA	BLANK	1,6 \pm 0,1	0,9 \pm 0,2
	MIP	3,3 \pm 0,2	2,6 \pm 0,2

Tab. 5.15: Porosität im gequollenen Zustand zweier Polymere unterschiedlichen funktionellen Monomers (MAA oder IA, MBAA, MeOH) in Wasser und Methanol (Polymerpartikelgröße: 24 – 63 μm).

Funktionelles Monomer		Porosität (%)	
		H ₂ O	MeOH
MAA	BLANK	81 \pm 4	80 \pm 0
	MIP	77 \pm 4	81 \pm 2
IA	BLANK	71 \pm 1	60 \pm 2
	MIP	80 \pm 1	74 \pm 0

Tab. 5.16: Zwischenkornvolumen einer Polymerpartikelpackung, 24 – 63 μm zweier Polymere unterschiedlichen funktionellen Monomers (MAA oder IA, MBAA, MeOH) in Wasser und Methanol.

Funktionelles Monomer		Zwischenkornvolumen (%)	
		H ₂ O	MeOH
MAA	BLANK	60 \pm 6	64 \pm 9
	MIP	47 \pm 5	43 \pm 8
IA	BLANK	51 \pm 4	61 \pm 1
	MIP	52 \pm 2	65 \pm 0

Die Porositäten in Abhängigkeit des Lösungsmittels und bezüglich des BLANK/MIP Vergleichs der kleinen Fraktion (24 – 63 μm) unterschieden sich bei den MAA-Partikeln

nicht signifikant. Bei den IA-Partikeln wurde eine Zunahme der Porosität von BLANK zum MIP und vom organischen zum wässrigen Lösungsmittel beobachtet (Tab. 5.15).

Das Zwischenkornvolumen der MAA-Partikel war unter beiden Messbedingungen (Methanol oder Wasser) für die BLANK- und MIP-Partikel ähnlich. Bei den IA-Partikeln wurde kein Unterschied zwischen den BLANK- und MIP-Partikeln beobachtet. Im organischen Lösungsmittel deutete sich ein größeres Zwischenkornvolumen an (Tab. 5.16).

Durch das Vermessen vieler Polymerpartikel im getrockneten und gequollenen Zustand unter Zuhilfenahme des Lichtmikroskops sollte sich die gemittelte Volumenquellung eines Polymerpartikels bestimmen lassen. Daraus sollten sich auch Rückschlüsse auf das Quellvermögen einer gesamten Polymerpartikelpackung ergeben. Das beobachtete Verhalten der Polymerpartikel in Abhängigkeit des Feuchtigkeitsgehaltes ist in der Abb. 5.5 schematisch dargestellt.

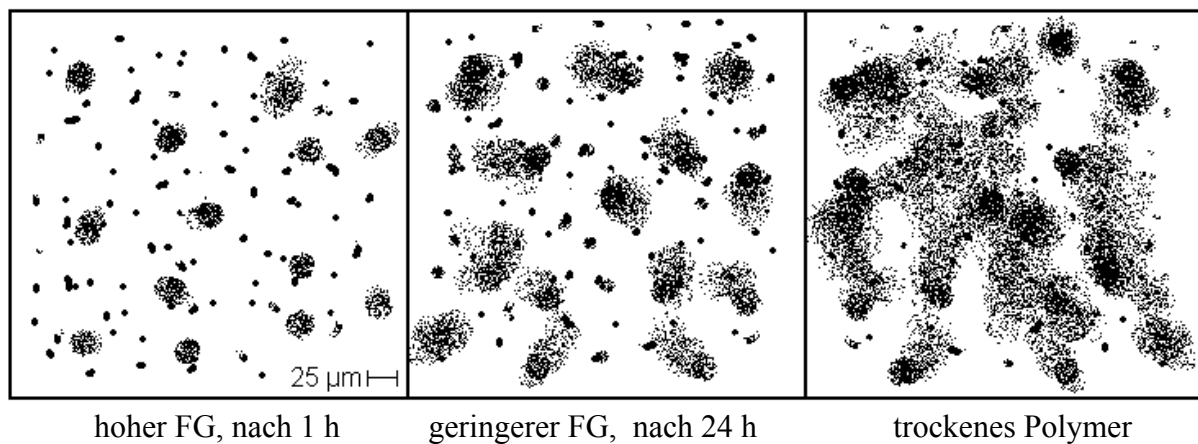


Abb. 5.5: Zeitabhängige Polymerpartikelquellung in Korrelation mit dem Flüssigkeitsgehalt (FG), Partikel aus Methanol 25 – 45 µm, IA, MBAA, MeOH.

Im trockenen Zustand lagen die Polymerpartikel als Aggregate vor (Abb. 5.5, rechts). Eine Vermessung einzelner Partikel war nicht möglich. Durch die Flüssigkeitszugabe verloren die Partikel ihre Integrität (Abb. 5.5, links). Sie ließen sich im gequollenen Zustand vermessen (Tab. 5.17). Mit abnehmendem Feuchtigkeitsgehalt aggregieren die Partikel wieder (Abb. 5.5, Mitte).

Tab. 5.17: Polymerpartikelgröße (IA, MBAA, MeOH) vermessen in Wasser (vgl. Abb. 5.5).

	Polymerpartikelgröße (x μm · y μm)
BLANK	31 · 31
MIP	24 · 26

5.3 Präparation von Dünnschicht-MIPs

5.3.1 Funktionalisierungsmethode

Es wurden zwei unterschiedliche Membranen verwendet (vgl. Tab. 5.18). Zunächst wurden die Membranproben zurechtgeschnitten und gewogen. Anschließend wurden sie für die Adsorption des Photoinitiators auf der Oberfläche in eine Initiatorlösung gelegt. Nach der anschließenden Trocknung wurden die Membranproben in die Monomerlösung eingebracht und nach einer Wartezeit die UV-initiierte Reaktion gestartet. Im Anschluss an die Präparation verweilten die Membranproben noch etwa 15 Minuten im Reaktionsgemisch. Danach wurden sie vorgereinigt und intensiv mittels Soxhlet-Extraktion gewaschen, anschließend getrocknet und erneut gewogen (vgl. Abb. 5.6).

Tab. 5.18: Membraneigenschaften.

Oberfläche:	A) hydrophob	B) hydrophil
Porendurchmesser:	0,4 μm	0,2 μm
Membrandicke:	155 μm	105 μm
Spezifische Oberfläche:	20 m^2/g alte Charge ⁴	9 m^2/g
	28 m^2/g neue Charge	

⁴ Membranen der alten Charge sind in den folgenden Kapiteln mit einem * gekennzeichnet.

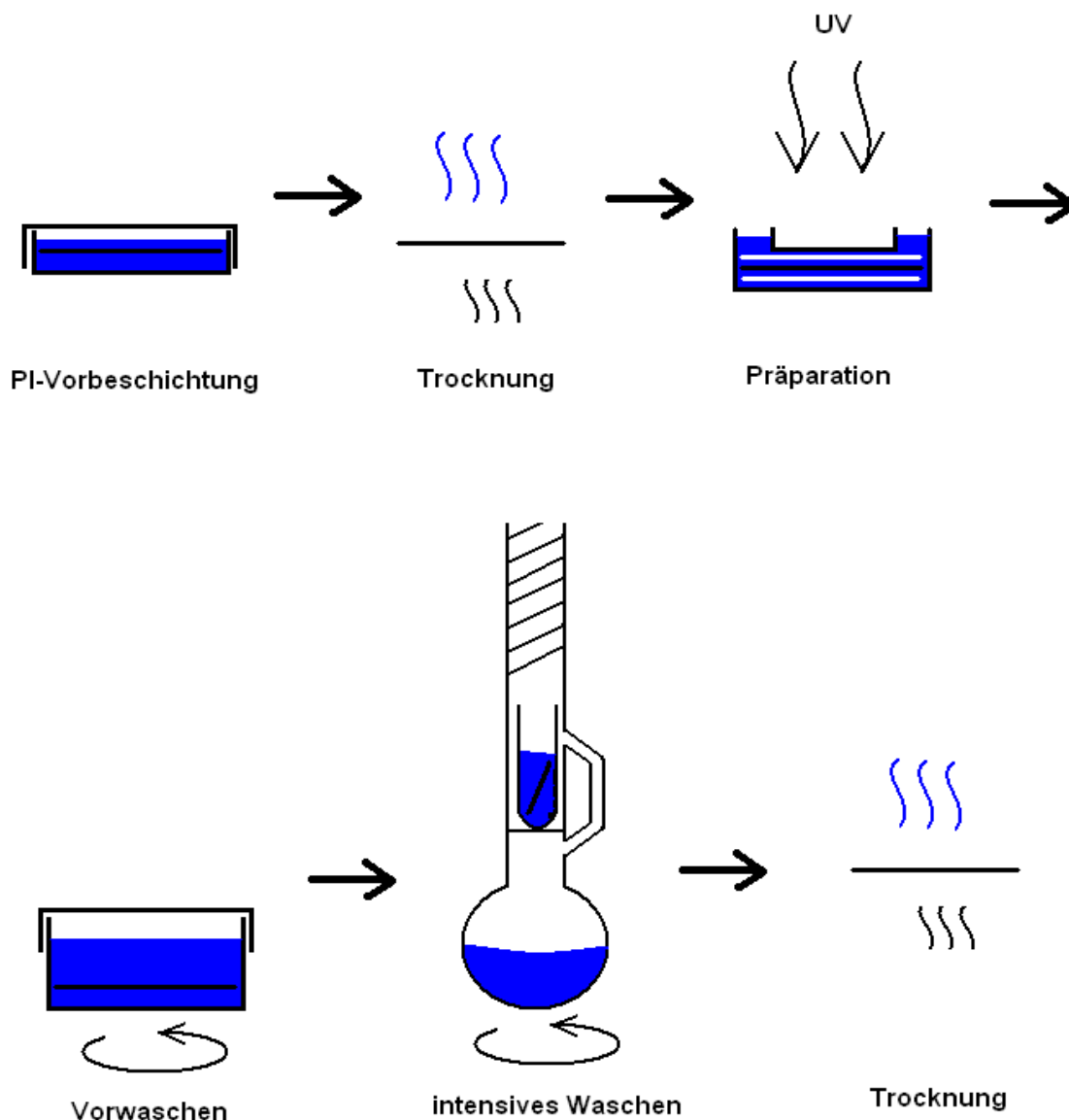


Abb. 5.6: Fließschema der Membranfunktionalisierung.

5.3.1.1 Einfluss der Vorbeschichtung der Membranoberfläche mit dem Photoinitiator

Die Entscheidung über den Ort der Copolymerisation ist für die Membranfunktionalisierung mit Benzoinethylether als Initiator von besonderem Interesse. Der Zeitraum zwischen dem Eintauchen der mit Photoinitiator beschichteten Membran in die Reaktionslösung und der UV-initiierten Polymerisation ermöglicht dem Photoinitiator in die Reaktionslösung zu diffundieren und dort anstelle in der Nähe der Membranoberfläche die Polymerisation zu starten. In Analogie zu den vorherigen Arbeiten zur Synthese von Dünnschicht-MIPs via

Photografting-from (vgl. Kap. 2.6.2) sollte die Reaktion möglichst in der Nähe der inneren Membranoberfläche erfolgen. Durch Phasenseparation lagert sich das Copolymer in die Membranporen ein und für den weiteren Reaktionsverlauf werden genügend Reaktanden für die vernetzende Einlagerung nachgeliefert. Eine Polymerisation in der Bulk-Phase des Lösungsmittels mit anschließender Phasenseparation und Ablagerung auf der äußeren Membranoberfläche sollte dagegen vermieden werden. In der Tab. 5.19 sind die Massenangaben des vor dem Einbringen in die Reaktionslösung adsorbierten Photoinitiators auf der Membran enthalten. Die Durchführung erfolgte wie in Kap. 4.3.1 beschrieben.

Eine Auswirkung dieser Wartezeit auf den Funktionalisierungsgrad wird in der Tab. 5.20 gezeigt.

Tab. 5.19: Photoinitiatormasse auf der Membranoberfläche.

	Membraneigenschaft	Masse (Photoinitiator)/ äußere Membranoberfläche (mg/cm ²)
0,5 mM BEE	hydrophob [*]	0,46 ± 0,04
0,0 mM BEE	hydrophob [*]	0,50 ± 0,05
0,0 mM BEE	hydrophil	0,34 ± 0,03
0,0 mM BP	hydrophob	0,48 ± 0,05

^{*} Membranen der alten Charge (s. Tab. 5.18).

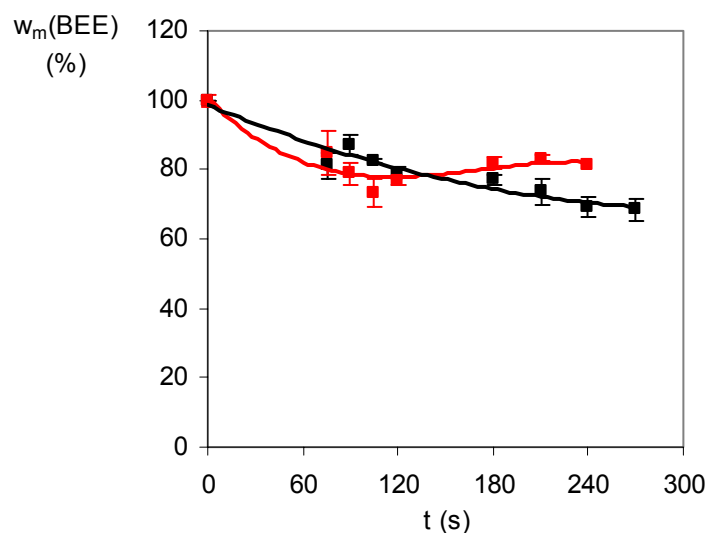


Abb. 5.7: Kinetik der Photoinitiatordiffusion von der Membranoberfläche (PP, hydrophob^{*}) in Methanol, ● 0 mM BEE in der Reaktionslösung, ■ 0,5 mM BEE in der Reaktionslösung.

Die Abb. 5.8 zeigt die Rückdiffusion des Photoinitiators von der hydrophilen PP-Membranoberfläche in die Bulk-Phase des Methanols.

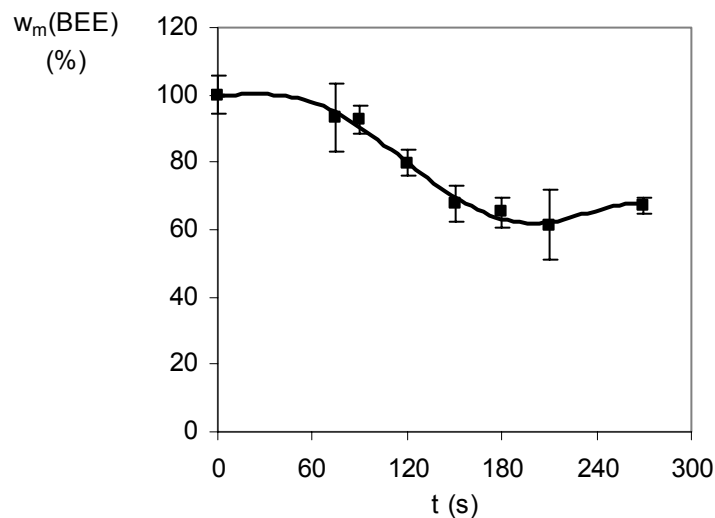


Abb. 5.8: Kinetik der Photoinitiatordiffusion von der Membranoberfläche (PP hydrophil) in Methanol.

Tab 5.20: Funktionalisierungsgrad nach unterschiedlichen Vorbehandlungen (IA, MBAA, MeOH), BLANK (40 Sekunden Belichtungszeit $I = 43 \text{ mW/cm}^2$).

Wartezeit vor Belichtung (min)	DG ($\mu\text{g/cm}^2$)
1	600 ± 18
30	551 ± 40

Die geringste Photoinitiatormasse (etwa 30% weniger als auf den hydrophoben Membranen) wurde auf der äußeren Oberfläche der hydrophilen Membran beobachtet (Tab. 5.19). Ein im Lösungsmittel befindlicher Photoinitiatorzusatz hemmte nur geringfügig das Ablösen des Photoinitiators von der Membranoberfläche (Abb. 5.7). Der relative auf der Membranoberfläche verbleibende Photoinitiatorgehalt strebte einem Grenzwert entgegen (zwischen 70 – 80%). Eine sehr große Kontaktzeit der mit dem Photoinitiator vorbeschichteten Membranen führte zu verringerten Funktionalisierungsgraden (Tab. 5.20).

5.3.1.2 Dünnschicht-MIPs präpariert durch Photoinitiiierung mit Benzophenon

Der Einfluss der Initiierungsphase der Polymerisation auf den Prägeeffekt sollte in diesem Kapitel herausgearbeitet werden. Die Sorptionsbedingungen und die Zusammensetzung der Funktionalschicht waren identisch mit denen aus dem Kap. 5.5.3. Der Einfluss der unterschiedlichen Initiierung sollte mit Hilfe der Atrazin-Sorptionskapazität der Dünnschicht-MIPs charakterisiert werden. In Abb. 5.9 wird die zeitabhängige Funktionalisierung einer hydrophoben PP-Membran unter Verwendung von Benzophenon als Photoinitiator gezeigt. Der DG-Zeit Verlauf wird mit dem aus Abb. 5.16 verglichen. Die Abb. 5.10 zeigt die Atrazin-Sorptionskapazität aus wässriger Lösung.

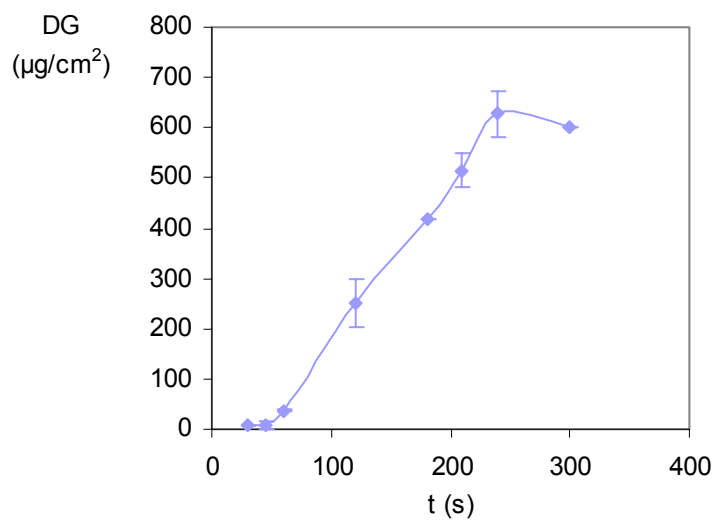


Abb. 5.9: Membranfunktionalisierung hydrophober PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH), Benzophenon als Photoinitiator, • BLANK.

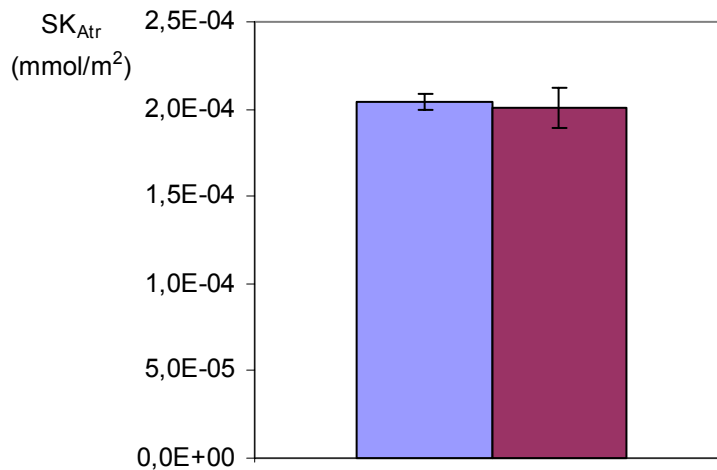


Abb. 5.10: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen mit BP als Photoinitiator (IA, MBAA, MeOH). • BLANK (490 µg/cm²), • MIP (490 µg/cm²). Sorptionslösung: 10⁻⁵ M Atrazin in Wasser (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0).

Mit zunehmender Belichtungszeit stieg der Funktionalisierungsgrad. Bei einer Belichtungszeit von etwa 200 Sekunden wurde ein Funktionalisierungsgrad von 500 µg/cm² erreicht (Abb. 5.9). In Atrazin-Sorptionsmessungen wurde keine MIP-Spezifität beobachtet (Abb. 5.10).

5.3.1.3 Abhängigkeit von der Photoinitiatorkonzentration im Monomergemisch

Im Folgenden werden Funktionalisierungsgrad-Zeit Diagramme für unterschiedliche Reaktionsmischungen gezeigt. Für die Polymerbeschichtung gab es zwei Varianten, bei denen sich die Reaktionslösungen durch die Konzentration des Photoinitiators unterschieden.

- i) 0 mM Benzoinethylether
- ii) 0,5 mM Benzoinethylether

In den Abb. 5.11 und Abb. 5.12 wird die Membranfunktionalisierung anhand zweier unterschiedlicher funktioneller Monomere in Abhängigkeit des Photoinitiatorgehaltes in der

Monomermischung dargestellt. Die Membranen wurden mit Benzoinethylether vorbeschichtet.

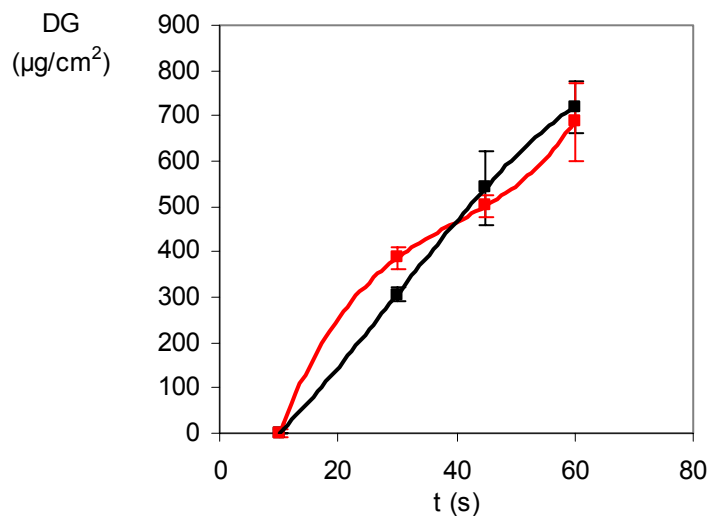


Abb. 5.11: Membranfunktionalisierung hydrophober PP-Membranen* mit Variation des Photoinitiatorgehaltes in der Reaktionsmischung 50 mM MAA, 300 mM MBAA in MeOH, • 0 mM BEE, • 0,5 mM BEE.

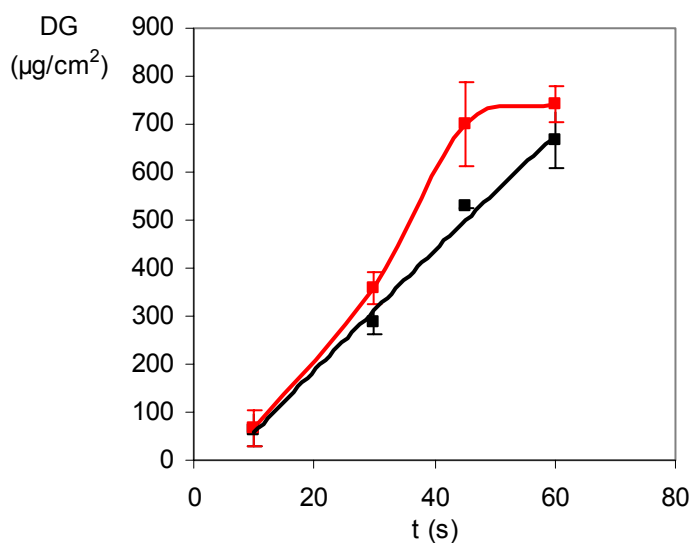


Abb. 5.12: Membranfunktionalisierung hydrophober PP-Membranen* mit Variation des Photoinitiatorgehaltes in der Reaktionsmischung 50 mM IA, 300 mM MBAA in MeOH, • 0 mM BEE, • 0,5 mM BEE.

Die Membranfunktionalisierungen ohne Photoinitiatorzusatz zur Reaktionsmischung zeigten im Gegensatz zu denen mit Photoinitiatorzusatz einen stetigen Anstieg im DG-Zeit-Diagramm (Abb. 5.11 und Abb. 5.12). Die Funktionalisierungsvariante ohne Photoinitiator-

zusatz zur Reaktionsmischung wurde für alle weiteren Membranbeschichtungen gewählt. Für alle folgenden Funktionalisierungsgrad-Zeit Diagramme wird auf den Hinweis auf das Weglassen des Photoinitiators in der Reaktionsmischung verzichtet.

5.3.1.4 Reproduzierbarkeit

In Kap. 5.3.1.1 bis 5.3.1.3 wurde die Methodik der Membranfunktionalisierung evaluiert. Als Photoinitiator erwies sich Benzoinethylether als geeignet. Der Zeitraum zwischen dem Einbringen der Membran in die Monomerlösung und der Funktionalisierung sollte etwa eine Minute betragen.

Unter Beachtung dieser Parameter sollte eine bestimmte Reaktionsdauer bei konstanter Zusammensetzung der Reaktionsmischung immer den gleichen Funktionalisierungsgrad (DG) auf einer Membran zur Folge haben. Diese reproduzierbaren Synthesebedingungen sollten zu Funktionalschichten führen, die bei einem identischen Funktionalisierungsgrad auch identische Sorptionskapazitäten besitzen (Abb. 5.13). Daher wurden Membranen mit Funktionalschichten, welche aus Monomermischungen identischer Zusammensetzung und nach gleicher UV-Belichtungszeit erhalten wurden und danach einen ähnlichen Funktionalisierungsgrad hatten, Atrazin-Sorptionsmessungen nach dem gleichen Protokoll unterzogen.

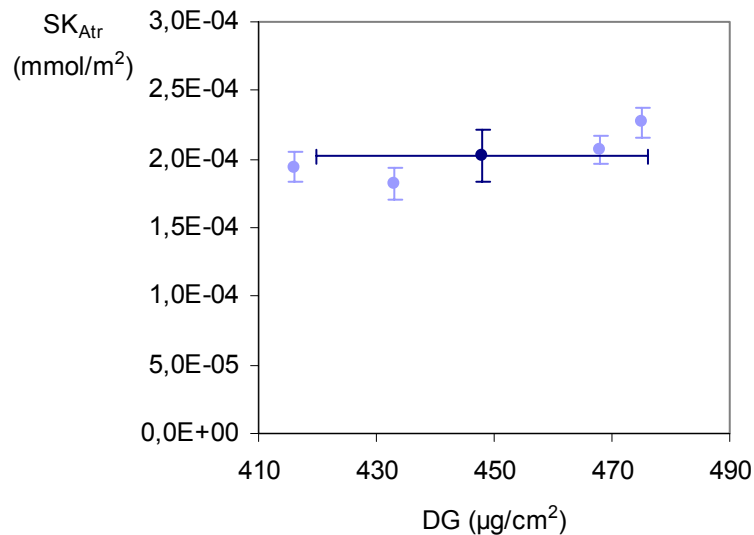


Abb. 5.13: Atrazin-Sorptionskapazität von hydrophoben PP-Membranen aus verschiedenen Funktionalisierungen unter gleichen Bedingungen (Funktionschicht: IA, MBAA, MeOH). Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin in Wasser (100 mM Glycin-Puffer, pH 7,0). • verschiedene BLANK-Membranen, • Mittelwert.

Ein gewünschter Funktionalisierungsgrad ließ sich mit einer Abweichung von 6% einstellen. Die Sorptionskapazitäten schwankten dabei um etwa 10% (Abb. 5.13).

5.3.2 Membranfunktionalisierungen als Funktion der Belichtungszeit

In den Abb. 5.14 bis Abb. 5.16 ist der Funktionalisierungsgrad als Funktion der Zeit gezeigt unter dem Einfluss des Templatmoleküls in der Reaktionsmischung. Die Diagramme unterscheiden sich lediglich durch das funktionelle Monomer in der Reaktionsmischung.

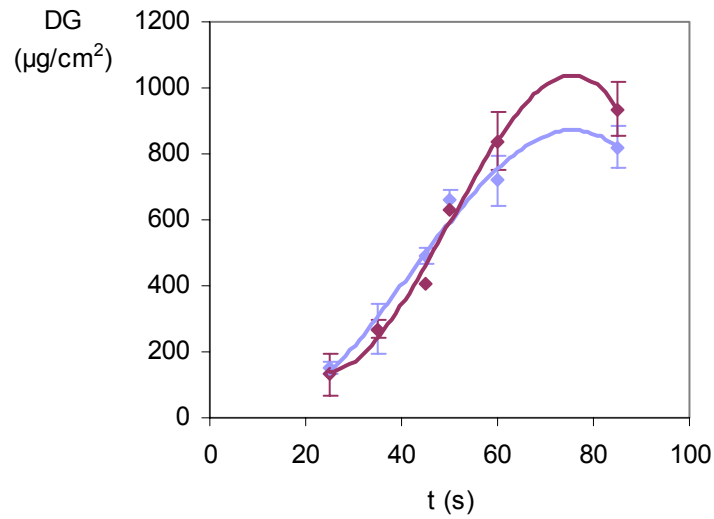


Abb. 5.14: Membranfunktionalisierung hydrophober PP-Membranen* (MAA, MBAA, MeOH), • BLANK, • MIP.

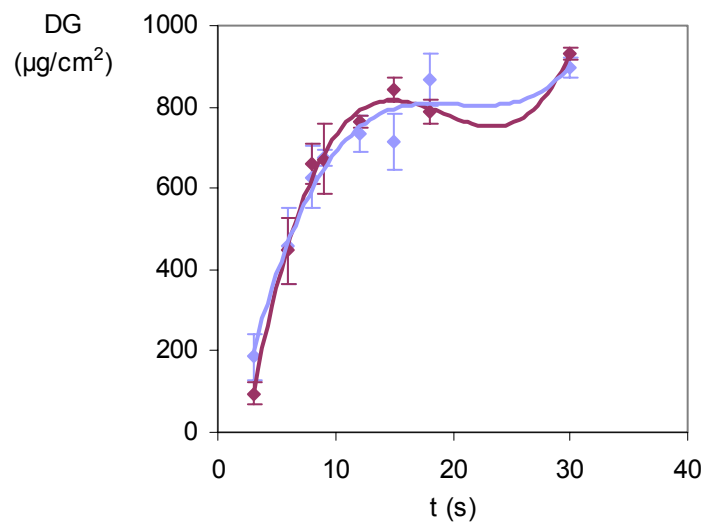


Abb. 5.15: Membranfunktionalisierung hydrophober PP-Membranen* (AMPS, MBAA, MeOH), • BLANK, • MIP.

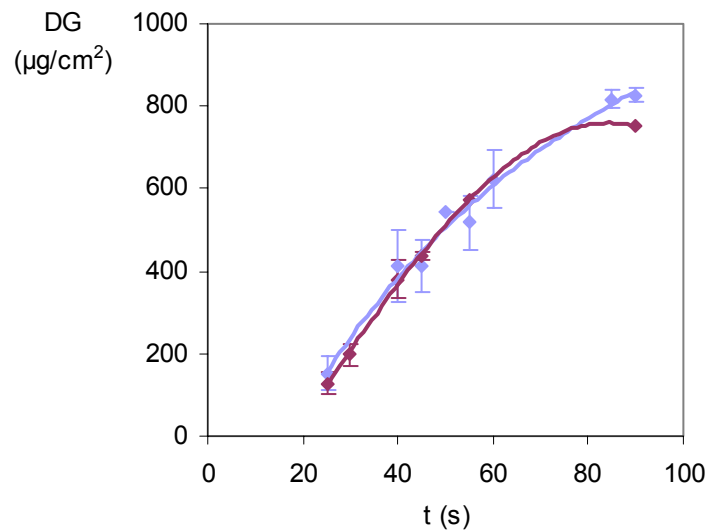


Abb. 5.16: Membranfunktionalisierung hydrophober PP-Membranen* (IA, MBAA, MeOH), • BLANK, • MIP.

Die Abb. 5.17 zeigt die Membranfunktionalisierung unterschiedlicher funktioneller Monomere. Als Vernetzermomomer wurde EDMA verwendet.

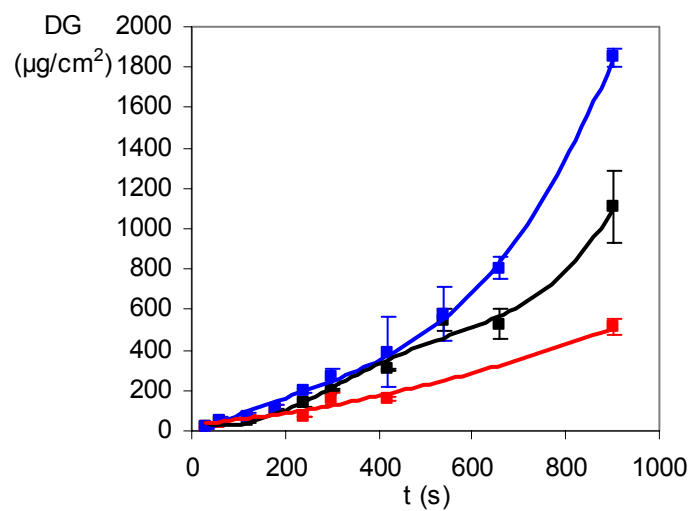


Abb. 5.17: Membranfunktionalisierung hydrophober PP-Membranen* aus der Reaktionsmischung verschiedener funktioneller Monomere • MAA, • AMPS, • IA, EDMA, MeOH.

Im Funktionalisierungsgrad-Zeit Diagramm der Abb. 5.18 wird die Beschichtung einer hydrophilen PP-Membran gezeigt. Es handelt sich um das gleiche Monomergemisch wie in

Abb. 5.16. Daher kann der Einfluss der Matrix (Membran) auf die Funktionalisierung verglichen werden.

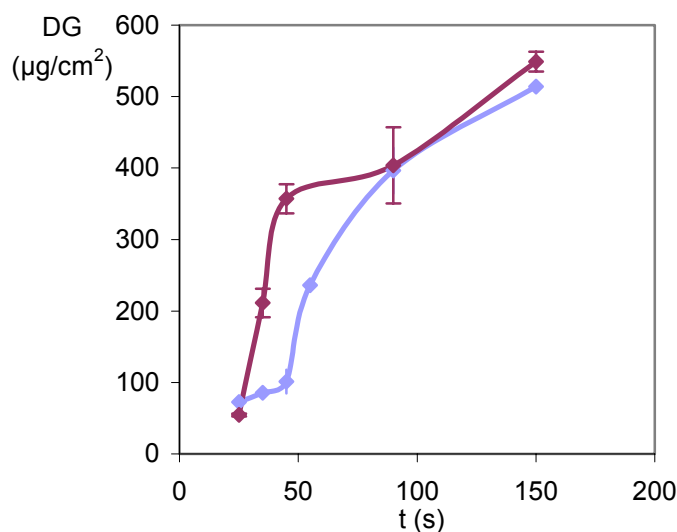


Abb. 5.18: Membranfunktionalisierung hydrophiler PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH),
● BLANK, ● MIP.

In der Abb. 5.19 besteht die Funktionsschicht aus dem gleichen Copolymer wie in der Abb. 5.17, Itaconsäure (IA). Es wurde Methanol (Abb. 5.17) gegen Acetonitril (Abb. 5.19) ausgetauscht. Damit kann durch den Vergleich der beiden Abbildungen der Einfluss des Lösungsmittels auf die Membranfunktionalisierung betrachtet werden.

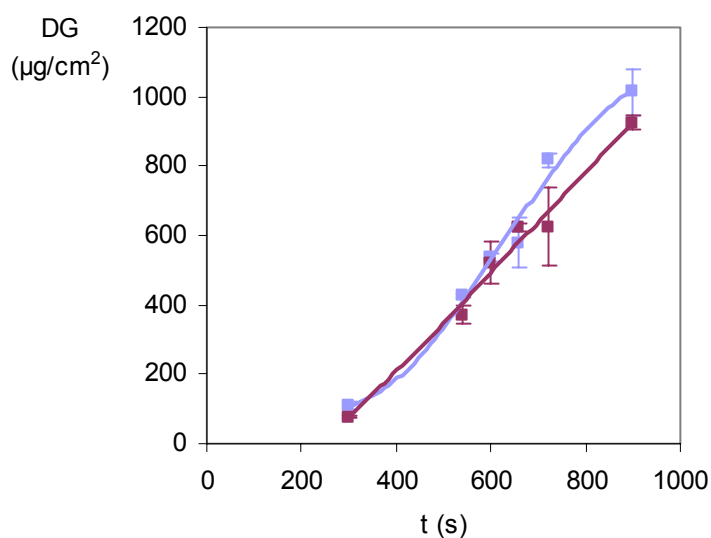


Abb. 5.19: Membranfunktionalisierung hydrophober PP-Membranen (IA, EDMA, MeCN),
● BLANK, ● MIP.

Die Masse des abgeschiedenen funktionellen Polymers und damit die mittlere Dicke der Funktionalschicht waren typischerweise proportional zur Belichtungszeit (Kap. 5.3). In den Abb. 5.14 bis Abb. 5.16 stieg der Funktionalisierungsgrad zunächst stark an (große Funktionalisierungsgeschwindigkeit). Bei größeren Funktionalisierungsgraden nahm die Funktionalisierungsgeschwindigkeit dann etwas ab (vgl. auch Abb. 5.18). Ein Funktionalisierungsgrad von $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ wurde mit der AMPS nach der geringsten Belichtungszeit (< 10 Sekunden) erreicht.

Die Funktionalisierungsgeschwindigkeiten mit dem Vernetzer EDMA nahmen unabhängig vom funktionellen Monomer mit fortschreitender Belichtungszeit zu (Abb. 5.17). Für einen Funktionalisierungsgrad von ca. $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ wurden im Mittel deutlich größere Belichtungszeiten als beim MBAA Vernetzer benötigt.

Die Funktionalisierungsgeschwindigkeit aus Acetonitril blieb mit fortschreitender Belichtungszeit nahezu konstant (stetige Steigung, Abb. 5.19). Es waren etwa 10 Minuten Belichtungszeit für einen Funktionalisierungsgrad von $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ notwendig.

5.3.3 REM-Aufnahmen

Mittels REM-Aufnahmen sollte untersucht werden, ob sich das vernetzte Polymer im inneren Membrannetzwerk homogen abgelagert hat. In den Abb. 5.20 und Abb. 5.21 werden Aufnahmen von unfunktionalisierten Membranen dargestellt. In der Abb. 5.22 ist eine funktionalisierte hydrophile Membran gezeigt, während funktionalisierte hydrophobe Membranen in den Abb. 5.23 bis 5.25 dargestellt werden.

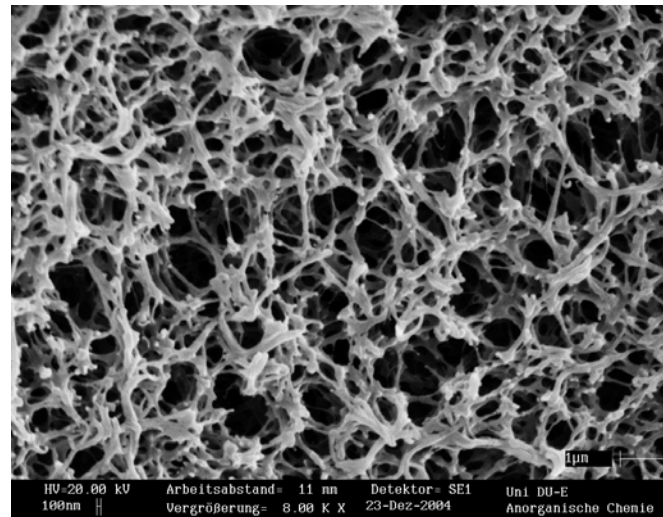


Abb. 5.20: *hydrophobe PP-Membran.*

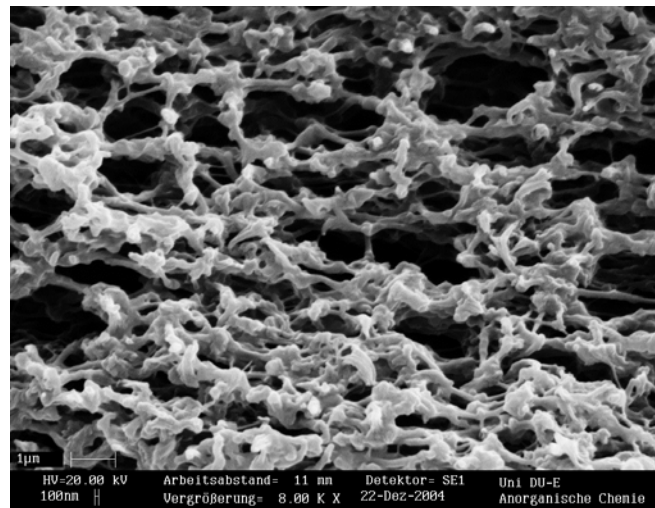


Abb. 5.21: *hydrophile PP-Membran.*

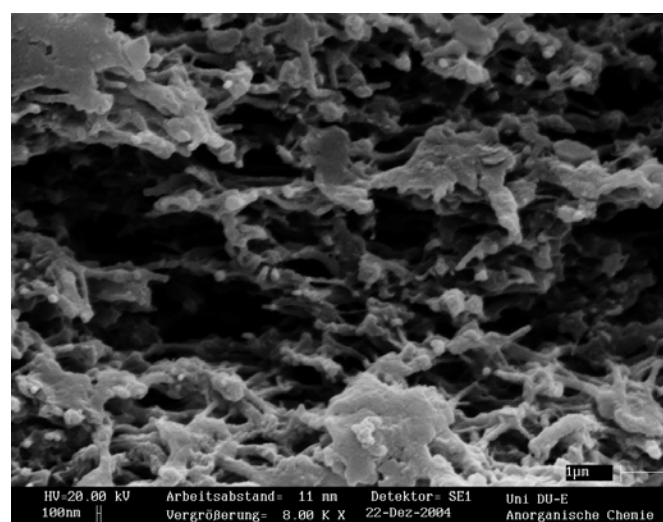


Abb. 5.22: *hydrophile PP-Membran (IA, MBAA, MeOH) DG: 474 µg/cm².*

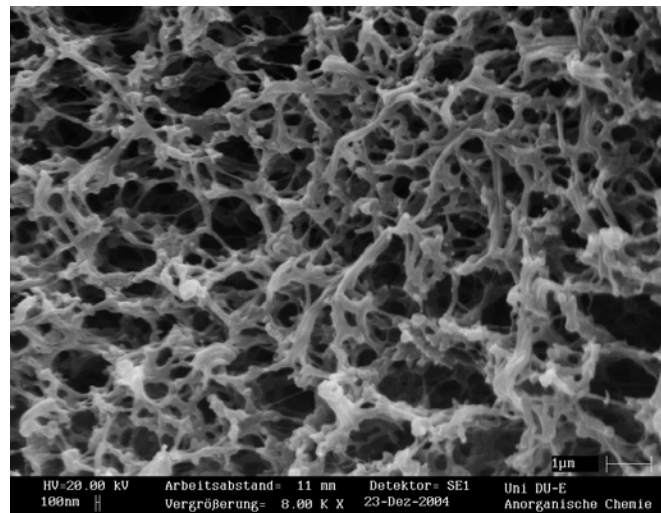


Abb. 5.23: *hydrophobe PP-Membran (IA, MBAA, MeOH) DG: 345 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.*

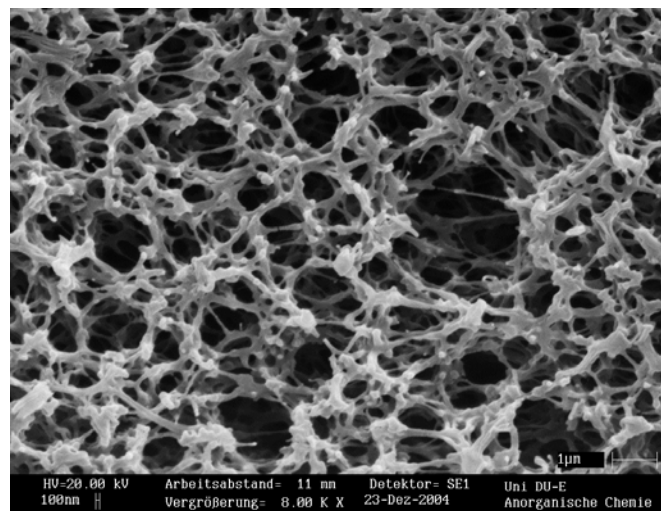


Abb. 5.24: *hydrophobe PP-Membran (IA, EDMA, MeCN) DG: 353 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.*

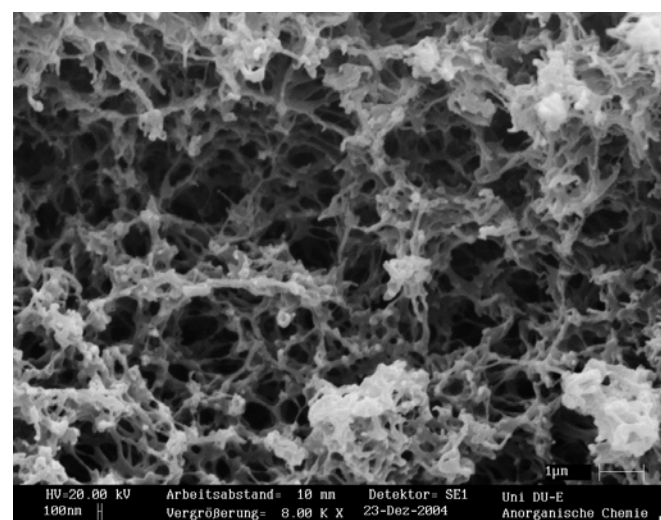


Abb. 5.25: *hydrophobe PP-Membran (MAA, EDMA, MeCN) DG: 441 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.*

Die hydrophile Membran besaß eine andere Porenstruktur als die hydrophobe PP-Membran. Unter der Voraussetzung, dass es sich um die gleiche Membranmatrix handelte, war die hydrophile Schicht deutlich sichtbar (vgl. Abb. 5.20 und Abb. 5.21). Die deutlichste Anwesenheit einer homogenen Funktionalschicht wurde auf der hydrophilen Membran (Abb. 5.22) beobachtet. Die Anwesenheit, aber heterogene Verteilung des funktionellen Polymers in der Porenstruktur der Membran, wurde in der Abb. 5.25 (Acetonitril-Präparation) beobachtet.

5.3.4 Bestimmung der Porenradienverteilung

Die Bestimmung der Porenradienverteilung ist für die Anwendung der Festphasenextraktion wichtig. Die Porenradien eines optimalen Adsorbers dürfen nicht zu groß, aber auch nicht zu klein sein. Bei zu großen Porenradien wäre der Weg aus der Hauptströmung zur den Kavitäten an der Porenwand zu lang. Bei zu kleinem Porenradius wäre einerseits der konvektive Fluss nicht mehr gewährleistet und zum anderen der Druck für effektive Anwendung in der Festphasenextraktion zu hoch. Ideal wäre eine bimodale Verteilung, die beiden Anforderungen gerecht würde. In der Abb. 5.26 werden die beiden unterschiedlichen Membranmaterialien (hydrophob/-phil) miteinander verglichen. In den Abb. 5.27 und 5.28 unterscheidet sich die Funktionalschicht durch den Vernetzer und durch das Lösungsmittel, in dem die Präparation stattfand.

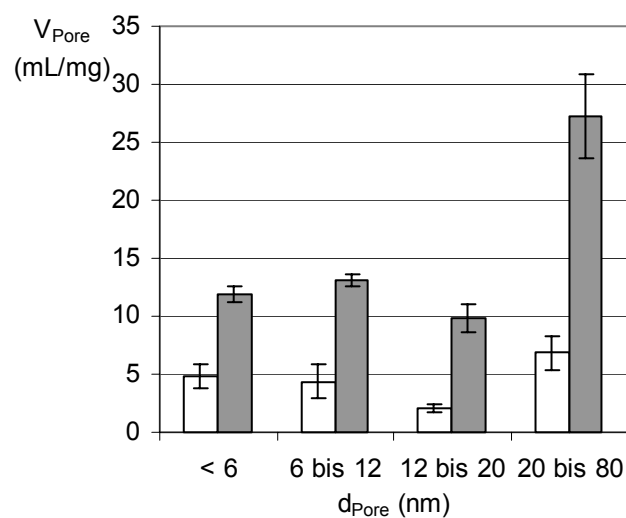


Abb. 5.26: Porenradienverteilung von PP-Mikrofiltrationsmembranen ○ hydrophil, ● hydrophob.

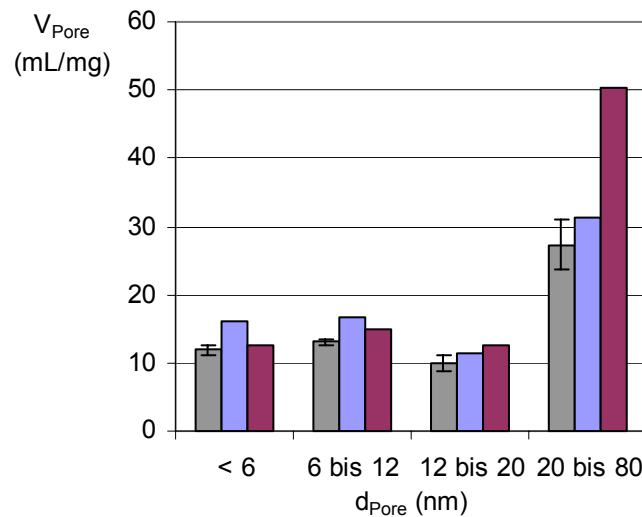


Abb. 5.27: Porenradienverteilung von hydrophoben PP-Mikrofiltrationsmembranen
 • unmodifiziert, • BLANK (496 µg/cm²), • MIP (514 µg/cm²) (IA, MBAA, MeOH).

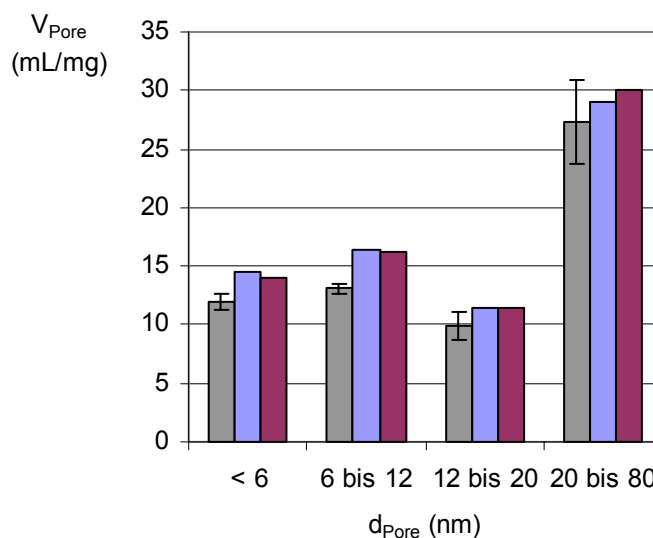


Abb. 5.28: Porenradienverteilung von hydrophoben PP-Mikrofiltrationsmembranen
 • unmodifiziert, • BLANK (631 µg/cm²), • MIP (633 µg/cm²) (IA, EDMA, MeCN).

In allen gemessenen Porenradienbereichen war das Porenvolumen der hydrophoben Membran größer als das der hydrophilen Membran (Abb. 5.26). Nach der Funktionalisierung war das Porenvolumen in allen Porenradienbereichen geringfügig größer als das der unfunktionalisierten Membran (Abb. 5.27 und Abb. 5.28). Die MIP-Membran besaß im

Makroporenbereich ein deutlich größeres Porenvolumen als die BLANK-Membran (Abb. 5.27).

5.3.5 Kontaktwinkelbestimmung

In der Abb. 5.29 sind die Kontaktwinkel der Membranoberseite (der UV-Quelle zugewandt) und -unterseite (der UV-Quelle abgewandt) in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades dargestellt.

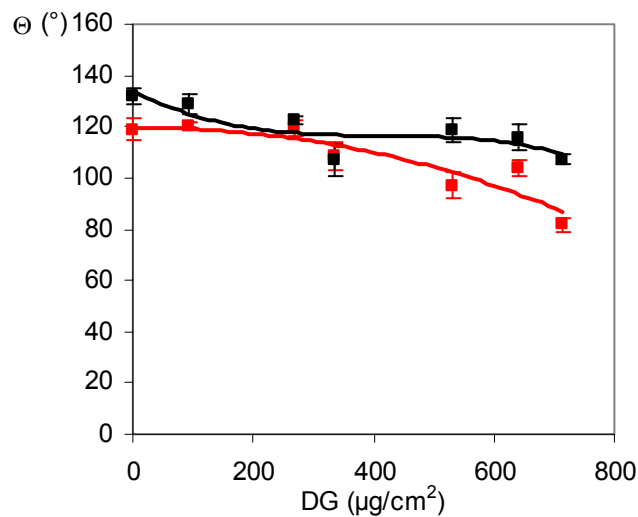


Abb. 5.29: Kontaktwinkel in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades (PP hydrophob*, IA, MBAA, MeOH) • Membranunterseite, • Membranoberseite.

Die Kontaktwinkel nahmen mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad ab. Dabei waren die Kontaktwinkel der Membranoberseite stets geringer als die der Membranunterseite (Abb. 5.29).

5.3.6 Carboxylgruppenbestimmung

Ein kationischer Farbstoff sollte an die Carboxylgruppen der funktionellen Monomere im Copolymer gebunden werden. Unspezifisch gebundene Farbstoffmoleküle wurden durch Waschen entfernt, bevor die an den Carboxylgruppen gebundenen Farbstoffmoleküle eluiert und fluoreszenzspektroskopisch quantifiziert wurden (vgl. Kap. 4.3.7).

Tab. 5.21: Spezifische Stoffmenge der Carboxylgruppen, ermittelt durch reversible Bindung von Thioninacetat (MAA, EDMA, MeCN).

	DG ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	n(COOH) / m(Polymer) (mmol/g)
BLANK	515	$3,98 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-5}$
MIP	516	$4,07 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-5}$

Mittels Säure-Base Rücktitration wurde die Stoffmenge der Carboxylgruppen in der Polymerschicht auf der Membranoberfläche bestimmt. Ein NaOH-Überschuss sollte die Carboxylgruppen quantitativ deprotonieren. Der unverbrauchte NaOH-Anteil wurde dann mit Salzsäure unter Zuhilfenahme einer pH-Elektrode bis zum Neutralpunkt zurücktitriert (vgl. Kap. 4.3.8).

Tab. 5.22: Spezifische Stoffmenge der Carboxylgruppen (zweier unterschiedlicher Funktionalschichten).

	Funktionelles Monomer	Vernetzermonomer	DG ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	n(COOH) / m(Polymer) (mmol/g)
BLANK (in MeOH)	IA	MBAA	522	$1,17 \pm 0,01$
MIP (in MeOH)	IA	MBAA	545	$1,28 \pm 0,18$
BLANK (in MeCN)	MAA	EDMA	515	1,69
MIP (in MeCN)	MAA	EDMA	516	1,21

Tab. 5.23: Spezifische Stoffmenge der Carboxylgruppen und Bestimmung der Monomerstöchiometrie in der Polymerschicht (MAA, MBAA, MeOH).

	n(MAA) (mM)	DG ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	n(COOH) / m(Polymer) (mmol/g)	n(FM) / n(Cl) theoretisch (mol%)	n(FM) / n(Cl) experimentell (mol%)
BLANK	100	427	3,76	33,3	33,3
BLANK	67	416	5,63	22,2	100
BLANK	50	404	3,55	16,7	33,3
BLANK	33	418	1,19	11,1	10
BLANK	25	431	0,76	8,3	6,3
MIP	100	405	4,36	33,3	50
MIP	67	444	3,41	22,2	33,3
MIP	50	413	3,62	16,7	33,3
MIP	33	474	1,32	11,1	11,1
MIP	25	357	0,97	8,3	7,7

Die spezifische Stoffmenge der Carboxylgruppen (photometrische Bestimmung) der MIP-Membran war geringfügig größer als die der BLANK-Membran (Tab. 5.21). Die Ergebnisse aus der titrimetrischen Bestimmung waren etwa um das Hundertfache größer als die photometrischen Daten. Die Ergebnisse der MIP-Membranen aus der Methanolpräparation waren ein wenig größer als die der BLANK-Membranen. Die spezifische Stoffmenge der Carboxylgruppen der BLANK-Membranen aus der Acetonitrilpräparation war auffällig größer als die anderen Messergebnisse (Tab. 5.22).

In der Tab. 5.23 nahm der Gehalt des funktionellen Monomers in der Funktionalschicht in den Spalten von oben nach unten ab. Die Werte für die spezifische Stoffmenge der Carboxylgruppen (4. Spalte) konnten dies qualitativ bestätigen. Bis auf zwei Ausnahmen waren die spezifischen Stoffmengen der Carboxylgruppen der MIP-Membranen größer als die der BLANK-Membranen.

5.3.8 Permeabilitätsmessungen

Mit Hilfe von Permeabilitätsmessungen in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades ließen sich der Einfluss der Polymerquellung in der Membran, sowie die mittlere Porengröße beobachten. Mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad sollte die Permeabilität (infolge eines sich verringernden mittleren Porendurchmessers) abnehmen. Je steiler die Steigung der Geraden, umso größer war der Einfluss der Polymerquellung. Die Durchführung ist in Kap. 4.3.9 beschrieben.

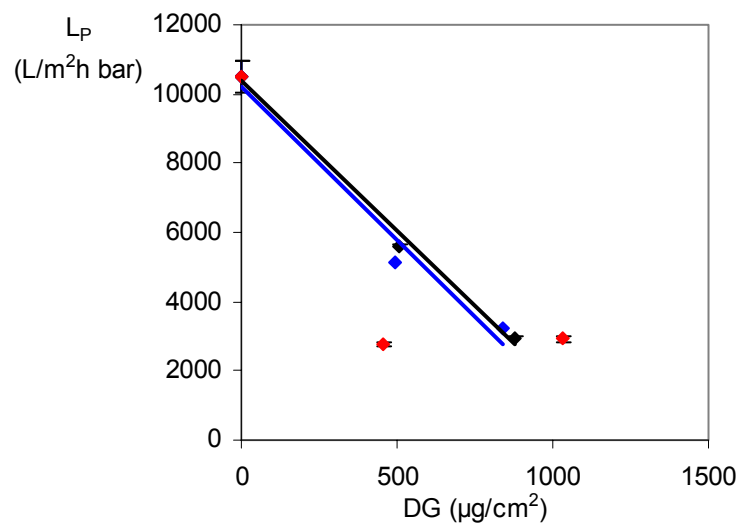


Abb. 5.30: Permeabilität verschiedener funktionalisierter Membranen (PP, hydrophob^{*}) in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades, • MAA, • IA, • AMPS, Vernetzer: MBAA, MeOH.

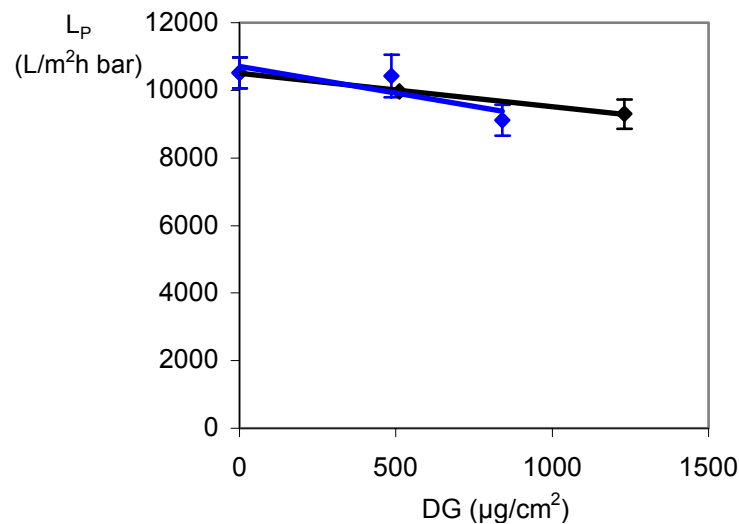


Abb. 5.31: Permeabilität verschiedener funktionalisierter Membranen (PP, hydrophob*) in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades, • MAA, • IA, Vernetzer: EDMA, MeOH.

Die Permeabilität in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades zweier unterschiedlicher Funktionalschichten auf hydrophilen PP-Membranen ist in Abb. 5.31 dargestellt.

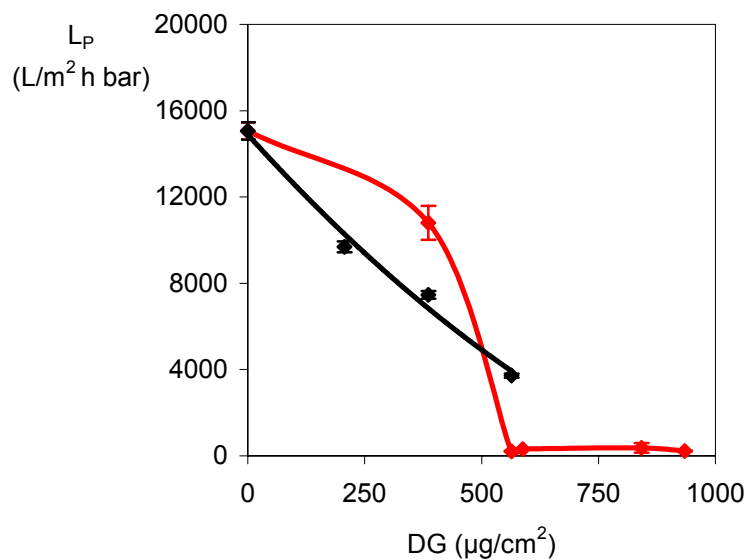


Abb. 5.32: Permeabilität verschiedener funktionalisierter Membranen (PP, hydrophil) in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades, • MAA, • AMPS, Vernetzer: MBAA, MeOH.

Die Funktionalschichten mit MAA und IA zeigten eine Abnahme der Permeabilität mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad. Bei der Verwendung von AMPS war die Permeabilität bei kleinem Funktionalisierungsgrad bedeutend kleiner als bei den Vergleichsmonomeren. Diese blieb auch beim größeren Funktionalisierungsgrad auf dem gleichen niedrigen Niveau (Abb. 5.30).

Der Austausch des Vernetzers von MBAA zu EDMA führte zu deutlich größeren Permeabilitäten. Auch hier wurde mit MAA und IA mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad eine abnehmende Permeabilität beobachtet (Abb. 5.31).

Unfunktionalisierte hydrophile PP-Membranen besaßen eine größere Permeabilität als hydrophobe PP-Membranen. Die Abhängigkeit der Permeabilität vom Funktionalisierungsgrad war mit den MAA- und AMPS-Funktionalschichten auf hydrophoben PP-Membranen vergleichbar (Abb. 5.32).

5.4 Festphasenextraktion

Um die Atrazin-Sorptionskapazität von Polymerpartikeln mit denen der Membranen zu vergleichen (vgl. Abb. 6.20), ist die spezifische Oberfläche mittels BET-Messungen ermittelt worden. Die der funktionalisierten Membranen betrug zwischen 19 und 23 g/m². Die Volumenporosität von etwa 76% blieb nach der Modifizierung unverändert [93]. Das Porenvolumen der Kompositmembranen war vom Mikro- bis zum Makroporenbereich signifikant größer als das der Partikel (Abb. 5.33). Zwar waren die vermessenen Partikel größer als die, die für die Festphasenextraktion verwendet wurden, aber Messungen der Porenradienverteilungen in Abhängigkeit der Partikelgröße zeigten keine Korrelation (s. Kap. 5.2.5).

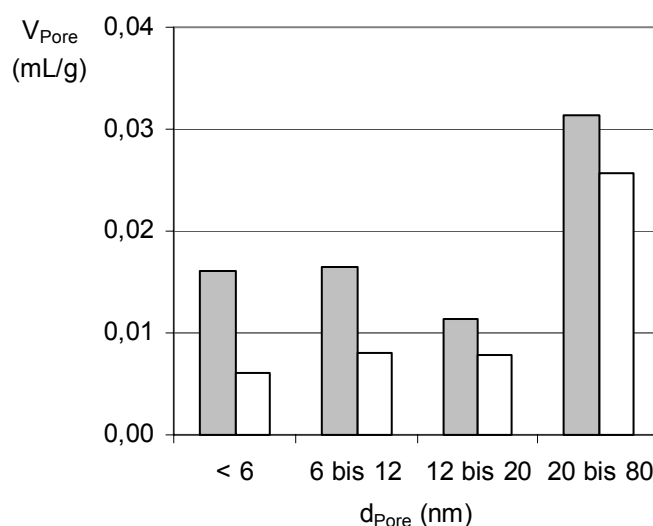


Abb. 5.33: Vergleich der Porenradienverteilung einer funktionalisierten hydrophoben PP-Mikrofiltrationsmembran mit Polymerpartikeln (IA, MBAA, MeOH)
 • Kompositmembran (BLANK, 496 µg/cm²), ○ Partikel (127 – 87 µm).

Die spezifische Oberfläche geprägter und nichtgeprägter Polymerpartikel war nahezu identisch (s. Tab. 5.24). Diese, wie andere Werte der spezifische Oberfläche (Kap. 5.2.4 und Kap. 5.2.5) zeigten, dass die Polymerpartikel eine permanente Porenstruktur besaßen. Die kleinere Volumenquellung des MIP-Partikels war ein Anzeichen für einen höheren Vernetzungsgrad als bei den BLANK-Partikeln. Die Porosität der Partikel im gequollenen Zustand (ϵ_p) wurde mit Hilfe der Gleichung 4.5 und einer Polymerdichte von etwa 1,2 g/cm³ berechnet. Diese hohen Werte können durch die Hydrophilie des Vernetzermomomers MBAA erklärt werden. Neben der einfachen Füllung der permanenten Poren, trägt ein gewisser Volumenanteil des Lösungsmittels zur Quellung des vernetzten Polyacrylamids bei.

Tab. 5.24: Daten zur Morphologie von Polymerpartikeln.

	$O_{\text{Spez.}} \text{ (m}^2\text{/g)}$	Relative Volumenquellung (%)	ϵ_p (%)	ZV (%)
BLANK	61	≤ 10	71	48
MIP	62	< 5	80	54

In den Festphasenexperimenten betrug die Oberfläche der Polymerpartikel (von 15 mg) etwa $0,9 \text{ m}^2$, was mehr als dem Dreifachen der Membranoberflächen entsprach $0,28 \text{ m}^2$ (ca. 4 cm^2 , mit etwa 13,6 mg, DG: $500 \text{ }\mu\text{g/cm}^2$ entsprachen ca. 2 mg MIP oder BLANK) [93]. Mit einer Membran im Filterhalter (effektive Membranfläche ca. 4 cm^2 mit einer Dicke von $155 \text{ }\mu\text{m}$) betrug das Volumen des Adsorbers $\sim 62 \text{ }\mu\text{L}$. Bei entsprechender Porosität (Tab. 6.5) wurde ein Porenvolumen von $\sim 47 \text{ }\mu\text{L}$ konvektiv durchströmt. Bei einem Fluss von 10 mL/min betrug die durchschnittliche Verweilzeit im Adsorber 0,3 Sekunden. Innerhalb der porösen Mikrofiltrationsmembran waren die Wege bis zur Porenwand, wo das Atrazin gebunden wurde, sehr klein ($< 1 \text{ }\mu\text{m}$). Daher sollte der Diffusionswiderstand die Sorptionsgeschwindigkeit nicht beeinflussen [71;77]. Die Adsorberpackung der Polymerpartikel (15 mg) hatte einen Durchmesser von 5,5 mm und eine Länge von $\sim 5 \text{ mm}$, was ein Volumen von $\sim 120 \text{ }\mu\text{L}$ ergab.

5.4.1 Sorption von Atrazin aus Methanol (Polymerpartikel)

Die Sorption ist der erste von drei Schritten in der Festphasenextraktion. Ihr folgt das Herunterwaschen unspezifisch gebundener Substanzen und das Eluieren der spezifisch gebundenen Substanz. Die Kurzzeitsorption simuliert den ersten Schritt der Verwendung von Polymerpartikeln in der Festphasenextraktion (dynamische Sorption). Bei der Langzeitsorption (statische Sorption) strebt die Kontaktzeit zwischen Atrazin und der festen Phase gegen unendlich. Dabei sollte die maximale Atrazin-Sorptionskapazität ermittelt werden. Aus den erhaltenen Sorptionskapazitäten wurde der Atrazin-Bedeckungsgrad berechnet. Mit Hilfe des Programms Isis Draw wurde eine (Atrazin-)Dreiecksfläche von $2,32 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ berechnet. Das Lösungsmittel der mobilen Phase war das gleiche wie das der Reaktionsmischung aus der Präparation.

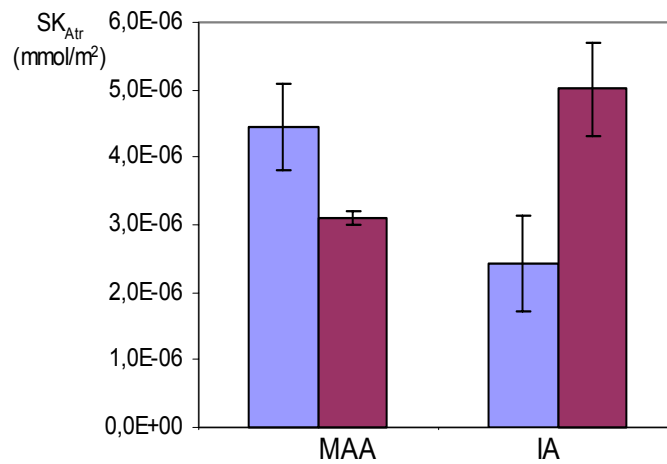


Abb. 5.34: Kurzzeit-Sorptionskapazität geprägter und nichtgeprägter Polymerepartikel (86,8 – 126,5 μm , MAA oder IA, MBAA, MeOH). 24 h vorquellen in 4 mL Methanol, 2 min Sorption durch Zusatz von 1 mL Methanol 10^{-5} M Atrazin, • BLANK, • MIP.

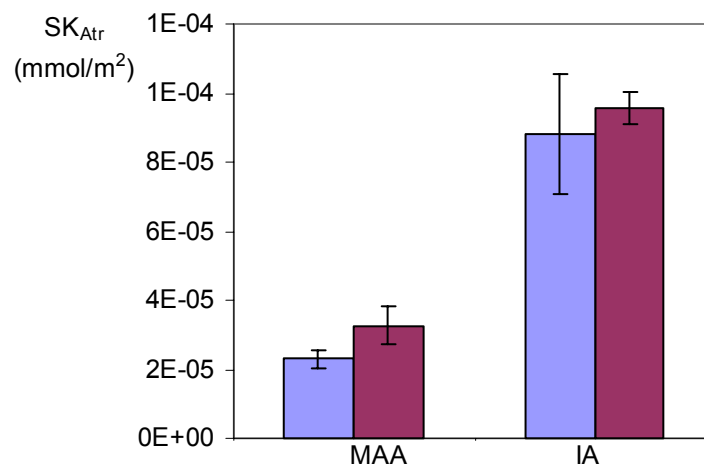


Abb. 5.35: Langzeit-Sorptionskapazität geprägter und nichtgeprägter Polymerpartikel (86,8 – 126,5 μm , MAA oder IA, MBAA, MeOH). 24 h Sorption in 4 mL Methanol 10^{-5} M Atrazin, • BLANK, • MIP.

Tab. 5.25: Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Atrazin auf geprägten und nichtgeprägten Polymerpartikel (86,8 – 126,5 μm , MAA oder IA, MBAA, MeOH). 24 h Sorption in 4 mL Methanol 10^{-5} M Atrazin.

Funktionelles Monomer		Bedeckungsgrad (%)	
		Kurzzeitsorption	Langzeitsorption
MAA	BLANK	0,06	0,32
	MIP	0,04	0,46
IA	BLANK	0,03	1,23
	MIP	0,07	1,34

Tab. 5.26: MIP-Spezifität unterschiedlicher Polymere.

Funktionelles Monomer	MIP-Spezifität	
	Kurzzeitsorption	Langzeitsorption
MAA	$0,7 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$
IA	$2,1 \pm 0,6$	$1,1 \pm 0,3$

Bei kurzer Kontaktzeit von Polymerpartikeln mit der Sorptionslösung zeigten die MAA-Partikel keine MIP-Spezifität. Diese war beim IA-Material deutlich vorhanden (Abb. 5.34).

Bei längeren Kontaktzeiten erhöhten sich die Atrazin-Sorptionskapazitäten beider Materialien (Abb. 5.35). Eine geringe MIP-Spezifität war nun auch bei den MAA-Partikeln vorhanden (Tab. 5.26).

5.4.2 Sorption von Atrazin aus wässrigen Lösungen bei unterschiedlichen Verweilzeiten

Bei größeren Verweilzeiten (nahe dem Sorptionsgleichgewicht) sollte die geringere Sorptionskapazität von Polymerpartikeln in den Messwertebereich von denen der Dünnschichtpolymere gelangen (vgl. Abb. 5.57).

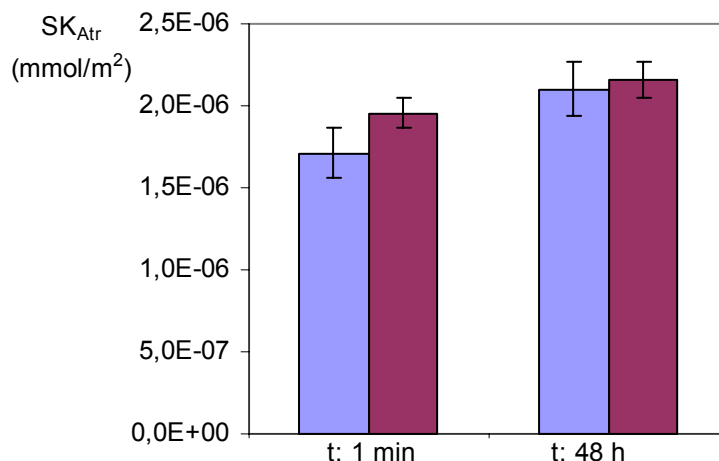


Abb. 5.36: Atrazin-Sorptionskapazität von Polymerpartikeln (25 – 45 μm , IA, MBAA, MeOH) als Funktion Verweilzeit, 10^{-5} M Atrazin, 0,1 M Glycin, pH 3,5, links: \dot{V} : 10 mL/min, rechts: $V = 1$ mL, \bullet BLANK, \bullet MIP.

Tab. 5.27: Bedeckungsgrad und MIP-Spezifität von Atrazinmolekülen auf der Oberfläche geprägter und nichtgeprägter Polymerpartikel (25 – 45 μm , IA, MBAA, MeOH) aus wässriger Lösung (0,1 M Glycin, pH 3,5) 10^{-5} M Atrazin.

	Bedeckungsgrad (%)	
	Kurzzeitsorption	Langzeitsorption
BLANK	0,02	0,03
MIP	0,03	0,03
MIP-Spezifität	$1,1 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$

Eine Verweilzeiterhöhung von Polymerpartikeln in der Sorptionslösung führte nicht zu einer erhöhten Atrazin-Sorptionskapazität (Abb. 5.36). Auch die MIP-Spezifität blieb davon unbeeinflusst (Tab. 5.27).

Polymerpartikel, die aus einem Reaktionsgemisch höherer Konzentrationen hervorgingen (100 mM MAA, 600 mM EDMA, MIP: 20 mM Atrazin, s. Kap. 4.2.3), wiesen eine weitaus größere Sorptionskapazität auf (s. Tab. 5.28). Diese lag im Bereich der Dünnschichtpolymere. Die MIP-Spezifität betrug $1,5 \pm 0,2$. Deren Sorptionskapazität soll mit der aus Abb. 5.36 (t: 1 min) diskutiert werden.

Tab. 5.28: Atrazin-Sorptionskapazität von Polymerpartikeln (24 – 63 μm , MAA, EDMA, MeOH), 10^{-5} M Atrazin, 0,1 M Glycin, pH 3,5.

	SK _{Atr} (mmol/m ²)
BLANK	$1,95 \cdot 10^{-4} \pm 1,8 \cdot 10^{-5}$
MIP	$2,94 \cdot 10^{-4} \pm 1,4 \cdot 10^{-5}$

Tab. 5.29: Bedeckungsgrad von Atrazinmolekülen auf der Oberfläche geprägter und nichtgeprägter Polymerpartikel (24 – 63 μm , MAA, EDMA, MeOH) aus wässriger Lösung (0,1 M Glycin, pH 3,5) 10^{-5} M Atrazin.

	Bedeckungsgrad (%)
BLANK	$2,7 \pm 0,3$
MIP	$4,1 \pm 0,2$

5.4.3 Filterhalter als Membranmodul für die SPE

Die eingebrachte Membran im Filterhalter ohne Spacer führte, infolge eines schlechten An-/Durchströmverhaltens, zu nicht reproduzierbaren Sorptionsergebnissen. Um dies zu vermeiden sollte die Membran nach jedem Einbringen in den Filterhalter in gleicher Weise durchströmt werden. Um eine homogene Anströmung aus der Verjüngung der Spritze auf die Membranfläche zu gewährleisten, wurde ein PE-Gewebesieb (Spacer) zwischen Membran und Spritzenauslass gelegt. Die Tab. 5.30 zeigt den Einfluss des Spacers auf die Atrazin-Sorptionskapazität.

Tab. 5.30: Test zum Einfluss eines Spacers im Filterhaltermodul. Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin in Wasser (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,5). Hydrophil modifizierte PP-Mikrofiltrationsmembranen, Funktionalschicht: IA, MBAA, MeOH, DG: $400 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, Spacer: 30 μm PE Gewebesieb.

	sorbiertes Atrazin (%)
Ohne Spacer	2,8
Mit Spacer	$4,3 \pm 0,9$

5.4.4 Durchbruchskurven mit Aceton und Atrazin als Analyten

Anhand der Gestalt der Durchbruchskurven lassen sich Aussagen über das transmembrane Strömungsverhalten sowie, ggf., den genaueren Mechanismus der Bindung im Adsorber treffen. Aufgrund der besonderen Geometrie des Adsorbers (großer Querschnitt/ geringe Länge) sollte sich der Fluss möglichst gleichmäßig über den Membranquerschnitt verteilen, um die Kapazitäten der Membran optimal auszunutzen. Rückvermischung oder Kurzfluss könnten einen Einfluss auf die gemessene Sorptionskapazität haben. Weiterhin sollten Dünnschicht-MIPs, die aus verschiedenen Lösungsmitteln präpariert wurden, miteinander verglichen werden.

Welche Poren zu welchem Anteil durchströmt wurden und somit von großer Bedeutung für den Adsorber waren, war soweit unklar. Diese Fragestellung könnte prinzipiell auch durch Flow-Imaging-Verfahren mittels NMR oder in situ-Verfolgung von Strömung bzw. Diffusion mittels konfokaler Laserfluoreszenzmikroskopie beantwortet werden. Da aber beide Verfahren über keine ausreichende Ortsauflösung verfügen, sollte anhand der Durchbruchskurven das Strömungsverhalten aufgeklärt werden.

Für die Bestimmung der Verweilzeitverteilung sollte der Analyt keine Wechselwirkungen zum Membranmaterial aufweisen, um nicht dadurch eine axiale Dispersion zu suggerieren. Daher wurde eine wässrige Acetonlösung verwendet. In der Abb. 5.37 ist die Reproduzierbarkeit der Durchbruchskurven dargestellt. Die dazugehörigen Bodensteinzahlen und axialen Dispersionskoeffizienten sind in der Tab. 5.31 enthalten. Der Einfluss auf die Durchbruchskurven unter Verwendung des "inline Filters" mit und ohne Membran ist in der Abb. 5.38 und der Tab. 5.32 dargestellt. Die Durchbruchskurven von hydrophoben Membranen mit zwei unterschiedlichen Funktionsschichten bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten sind in den Abb. 5.39 und Abb. 5.40 gezeigt.

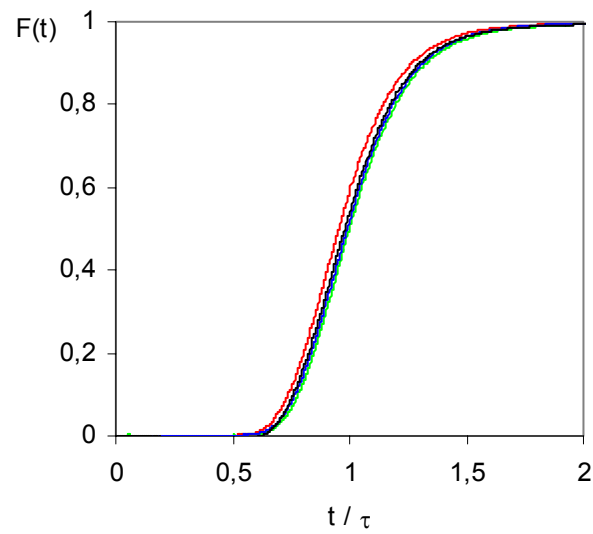


Abb. 5.37: Reproduzierbarkeit der Durchbruchkurven ohne "inline Filter", 0,3‰ Aceton in Wasser, \dot{v} : 0,2 mL/min. ● 1. Durchgang, ● 2. Durchgang, ● 3. Durchgang, ● 4. Durchgang.

Tab. 5.31: Bodensteinzahlen und axiale Dispersionskoeffizienten aus Durchbruchkurven ohne "inline Filter".

	Bo	$D_{ax} \text{ (m}^2\text{/s)}$
● 1. Durchgang	49	$7,0 \cdot 10^{-4}$
● 2. Durchgang	44	$7,8 \cdot 10^{-4}$
● 3. Durchgang	44	$7,7 \cdot 10^{-4}$
● 4. Durchgang	44	$7,7 \cdot 10^{-4}$
Mittelwert:	45 ± 2	$7,5 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$

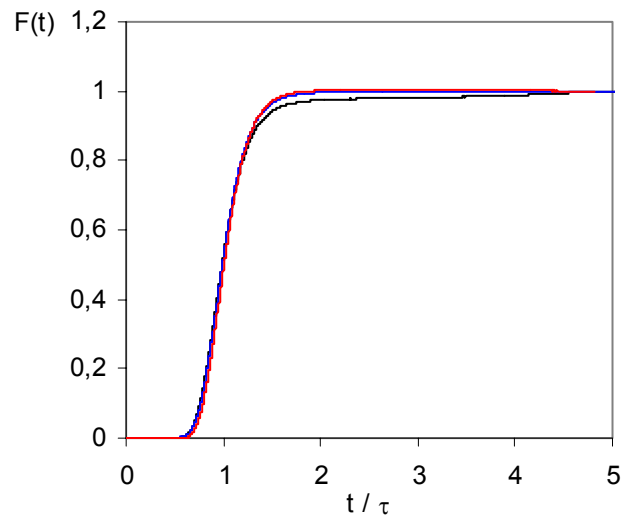


Abb. 5.38: Durchbruchkurven 0,3‰ Aceton in Wasser, v : 0,2 mL/min. • ohne “inline Filter“, • mit “inline Filter“, • mit “inline Filter“ und hydrophober PP-Membran.

Tab. 5.32: Bodensteinzahlen und axiale Dispersionskoeffizienten aus Durchbruchkurven ohne “inline Filter“, mit “inline Filter“, mit “inline Filter“ und hydrophober PP-Membran.

	Bo	D_{ax} (m²/s)
• ohne “inline Filter“	45 ± 2	7,5·10 ⁻⁴ ± 4·10 ⁻⁵
• mit “inline Filter“	42	8,1·10 ⁻⁴
• mit “inline Filter“ & hydrophober PP-Membran	47	7,3·10 ⁻⁴

Zunächst wurde die Reproduzierbarkeit der Verweilzeitkurven ohne “inline Filter“ getestet. Die leichte Verschiebung einer Verweilzeitkurve (2. Durchgang, Abb. 5.37) war möglicherweise apparativ bedingt, infolge nicht ausreichender Äquilibrationszeit des HPLC-Systems. So war beispielsweise in einzelnen Fällen unter identischen Bedingungen, aber an unterschiedlichen Versuchstagen die Retentionszeit eines Analyten (Kap. 5.1.2) um etwa 5% verschoben (s. Tab. 9.1).

In der Abb. 5.38 sind die Durchbruchkurven ohne und mit “inline Filter“ (mit und ohne Membran) dargestellt. Die Bodensteinzahlen und axialen Dispersionskoeffizienten zeigten keine signifikanten Unterschiede (Tab. 5.32).

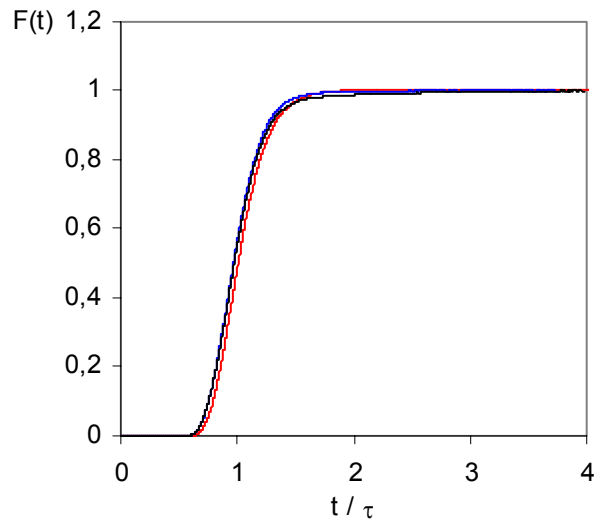


Abb. 5.39: Durchbruchkurven 0,3‰ Aceton in Wasser, $\dot{V} : 0,2 \text{ mL/min}$. • mit hydrophober PP-Membran, • IA, MBAA, MeOH, $570 \mu\text{g/cm}^2$, • IA, EDMA, MeCN, $527 \mu\text{g/cm}^2$.

Tab. 5.33: Bodensteinzahlen und axiale Dispersionskoeffizienten aus Durchbruchkurven von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen, $\dot{V} : 0,2 \text{ mL/min}$.

	Bo	D_{ax} (m²/s)
• mit "inline Filter" & hydrophober PP-Membran	47	$7,3 \cdot 10^{-4}$
• IA, MBAA, MeOH, DG: $570 \mu\text{g/cm}^2$	53	$6,4 \cdot 10^{-4}$
• IA, EDMA, MeCN, DG: $527 \mu\text{g/cm}^2$	50	$6,8 \cdot 10^{-4}$

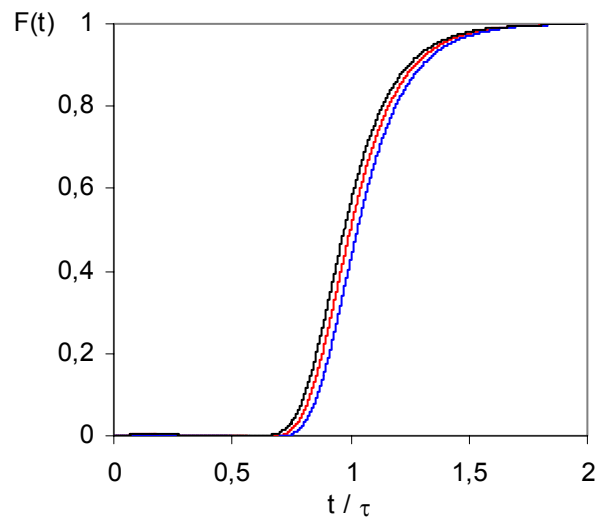


Abb. 5.40: Durchbruchkurven 0,3% Aceton in Wasser, \dot{v} : 0,05 mL/min. • mit hydrophober PP-Membran, • IA, MBAA, MeOH, 570 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, • IA, EDMA, MeCN, 527 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Tab. 5.34: Bodensteinzahlen und axiale Dispersionskoeffizienten aus Durchbruchkurven von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen, \dot{v} : 0,05 mL/min.

	Bo	D_{ax} (m^2/s)
• mit "inline Filter" & hydrophober PP-Membran	75	$1,1 \cdot 10^{-4}$
• IA, MBAA, MeOH, DG: 570 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	60	$1,4 \cdot 10^{-4}$
• IA, EDMA, MeCN, DG: 527 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	74	$1,2 \cdot 10^{-4}$

Bei Kompositmembranen mit verschiedenen Funktionalschichten wurden ebenfalls keine deutlichen Unterschiede beobachtet (Abb. 5.39, Tab. 5.33).

In der Abb. 5.40 sind die Verweilzeitkurven von Kompositmembranen unterschiedlicher Funktionalschichten bei geringerem Fluss gezeigt. Die Bodensteinzahlen zeigten deutlichere Unterschiede (Tab. 5.34).

Im Gegensatz zu den obigen Durchbruchkurven mit dem Ziel der Ermittlung von Verweilzeitverteilungen wurde in den folgenden Versuchen Atrazin (das Templatmolekül) als Analyt verwendet. Es lies sich somit eine verweilzeitabhängige Sorption beobachten. Die Abb. 5.41 zeigt das unterschiedliche Sorptionsverhalten einer MIP- und einer BLANK-Kompositmembran. In der Abb. 5.42 wird das Sorptionsverhalten zweier Kompositmembranen gezeigt, die sich durch das Vernetzermomomer unterscheiden.

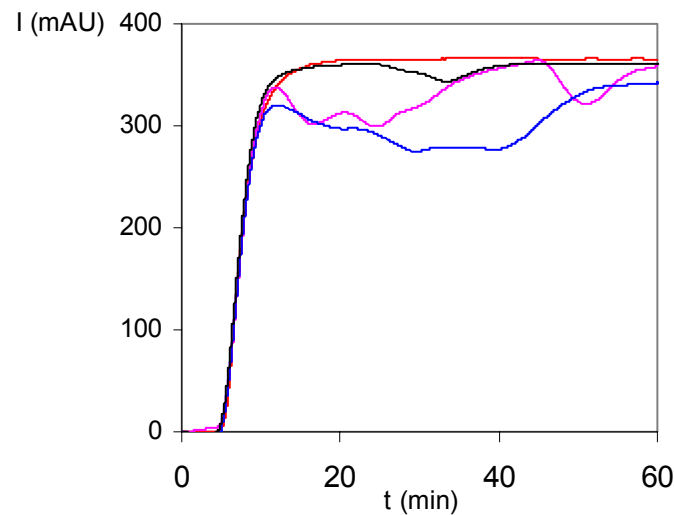


Abb. 5.41: Durchbruchkurven 10^{-5} M Atrazin in Wasser, 100 mM Glycin, pH: 3,0 \dot{V} : 0,2 mL/min. • ohne Membran, • mit hydrophober PP-Membran, • BLANK ($570 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), IA, MBAA, MeOH, • MIP ($527 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), IA, MBAA, MeOH.

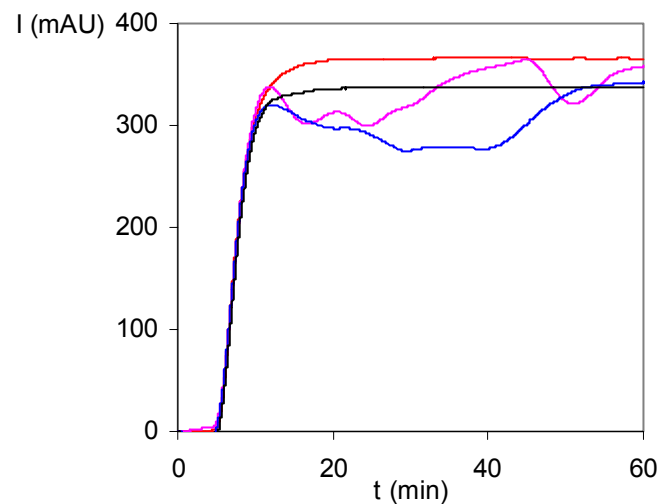


Abb. 5.42: Durchbruchkurven 10^{-5} M Atrazin in Wasser, 100 mM Glycin, pH: 3,0 \dot{V} : 0,2 mL/min. • ohne Membran, • mit hydrophober PP-Membran, • IA, MBAA, MeOH, DG: $570 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ • IA, EDMA, MeCN, DG: $527 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Die rote Kurve in der Abb. 5.41 zeigt die Zunahme der Atrazinkonzentration im Eluenten mit fortlaufender Retentionszeit ohne Membran im "inline Filter". Je größer die Fläche zwischen dieser und den anderen Durchbruchkurven, desto mehr Atrazin wurde auf der Membranoberfläche sorbiert. Diese Fläche der BLANK-Membran war größer als die der

MIP-Membran, daher sorbierte die BLANK-Membran in diesen Versuchen mehr Atrazin als die MIP-Membran.

Die Durchbruchskurven der Kompositmembranen, die aus unterschiedlichen Lösungsmitteln präpariert wurden, waren völlig unterschiedlich. Die Durchbruchskurve der EDMA-Kompositmembran näherte sich asymptotisch der Vergleichskurve (rote Kurve).

5.4.5 Sorption von Herbiziden an unfunktionalisierten Membranen

Ziel dieses Versuchs war es festzustellen, wie groß der Einfluss des Membranbasismaterials, welches als Trägermaterial für die Funktionalschicht fungierte, auf die Sorptionskapazität war. Es wurden einerseits eine Polypropylen Mikrofiltrationsmembran und andererseits eine mit einem vernetzten Polyacrylat hydrophilierte Polypropylen Mikrofiltrationsmembran untersucht (s. Tab. 5.18).

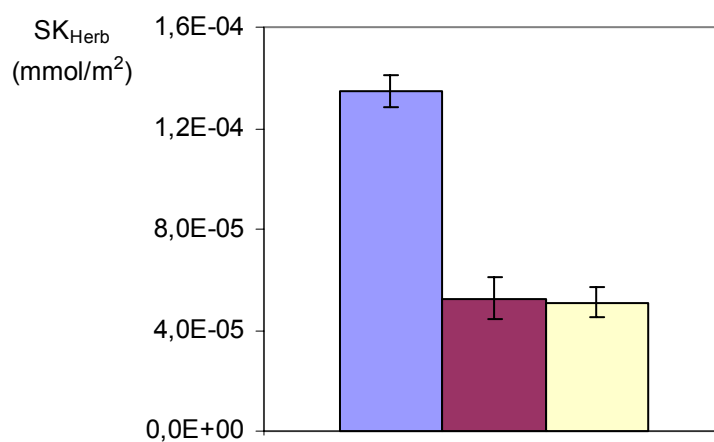


Abb. 5.43: Sorptionskapazitäten von hydrophoben unfunktionalisierten PP-Membranen.
● Atrazin, ● Simazin, ● Desmetryn. Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin, 10^{-5} M Simazin und 10^{-5} M Desmetryn in wässriger Pufferlösung (0,1 M Glycin-Puffer).

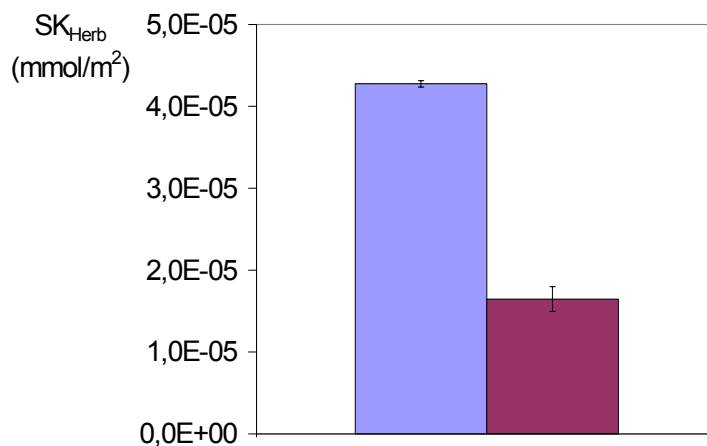


Abb. 5.44: Sorptionskapazitäten von hydrophilen unfunktionalisierten PP-Membranen.
 • Atrazin, • Simazin. Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin, 10^{-5} M Simazin und 10^{-5} M Desmetryn in wässriger Pufferlösung (0,1 M Glycin-Puffer).

Die hydrophobe unfunktionalisierte PP-Membran sorbierte etwa dreimal so viel Atrazin wie Simazin oder Desmetryn (Abb. 5.43). Auf der hydrophilen PP-Membran blieb das Verhältnis der sorbierten Stoffmengen (Atrazin/Simazin) unverändert. Die Absolutwerte waren deutlich geringer als bei hydrophoben PP-Membranen.

5.4.6 Sorption von Atrazin aus Sorptionslösungen mit variiertem Methanol/Wassergehalt (Membranen)

Mit steigendem Methanolanteil in einer wässrigen Lösung verbessert sich die Löslichkeit von Atrazin. Steigt nun der Methanolgehalt in der Sorptionslösung, so hat dies auch Einfluss auf das Verteilungsgleichgewicht zwischen Membran (stationäre Phase) und Lösung (mobile Phase). Zu erwarten war mit steigendem Methanolanteil eine Verschlechterung der Sorptionskapazität (Verschiebung des Verteilungsgleichgewichts in Richtung mobile Phase).

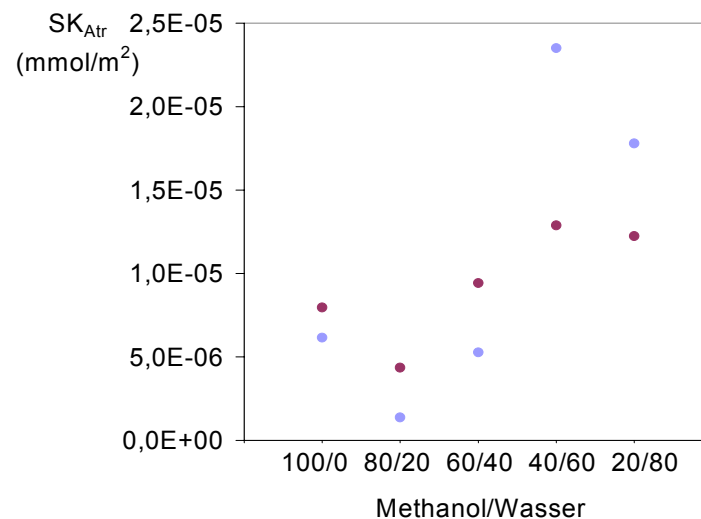


Abb. 5.45: Atrazin-Sorptionskapazität von hydrophoben PP-Membranen in Abhängigkeit des Methanolgehaltes in der Sorptionslösung. Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin in Methanol/Wasser (v/v). Funktionalschicht: IA, MBAA, MeOH. ● BLANK ($400 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), ● MIP ($400 \mu\text{g}/\text{cm}^2$).

Es wurde gezeigt, dass sich mit steigendem Methanolanteil in der Sorptionslösung die Atrazin-Sorptionskapazität der hydrophoben PP-Membranen verringerte (Abb. 5.45).

5.4.7 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den Waschschrift

Die Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit und die damit verbundene Verweilzeiterhöhung der mobilen Phase, führt möglicherweise zu einem verändertem Strömungsverhalten in der Membran (bzw. durch die Poren), was den Wascheffekt erhöhen oder erniedrigen kann. In der Tab. 5.35 sind die gemittelten Atrazin-Sorptionskapazitäten (SK_{Atr}) im Sorptionsschritt und der verbleibende Atrazingehalt auf der Membranoberfläche (FK_{Atr}) nach dem Waschschrift enthalten (vgl. Kap. 4.4.9 und Kap. 4.4.10). In der Abb. 5.46 ist der relative Atrazinanteil, der nach dem Waschvorgang auf der Membran gebunden war, als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit dargestellt.

Tab. 5.35: Atrazin-Sorptionskapazität und MIP-Spezifität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) nach der Sorption und nach dem Waschvorgang, \dot{v} : 1 mL/min. Sorptionslösung: Wasser (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0) Waschlösung: Methanol/Puffer-Gemisch (Methanol/0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0; 40/60 v/v). DG(BLANK): 444 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, DG(MIP): 514 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

	SK _{Atr} (mmol/m ²)	FK _{Atr} (mmol/m ²)
BLANK	$1,4 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6}$
MIP	$3,1 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-5} \pm 6 \cdot 10^{-6}$
MIP-Spezifität	$2,2 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,2$

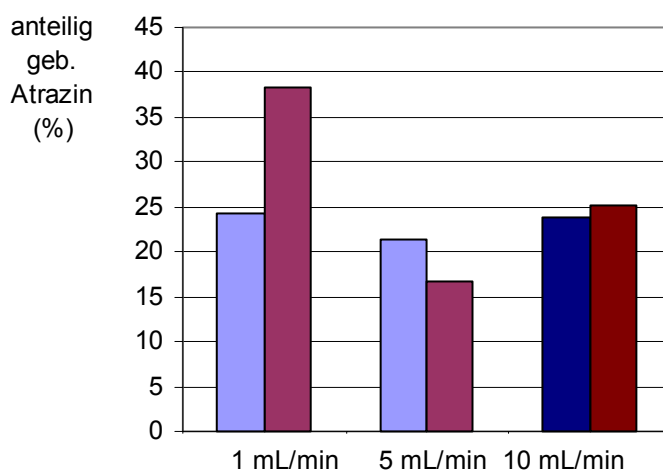


Abb. 5.46: Anteilig verbleibende Atrazingehalt auf funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) nach dem Waschvorgang als Funktion der Waschgeschwindigkeit. Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin in Wasser (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0) Waschlösung: Methanol/Puffer-Gemisch (Methanol/0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0; 40/60 v/v). • DG(BLANK): 570 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, • DG(MIP): 573 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, • DG(BLANK): 444 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, • DG(MIP): 514 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Die Verringerung der Waschgeschwindigkeit hatte auf die MIP-Spezifität keinen Einfluss (Tab. 5.35). Bei den BLANK-Membranen wurde keine Abhängigkeit der Waschleistung von der Strömungsgeschwindigkeit beobachtet. Der Stoffübergang schien im variierten Bereich unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit zu sein. Die kleinere

Strömungsgeschwindigkeit (\dot{v} : 1 mL/min) machte sich jedoch bei der Waschleistung der MIP-Membran bemerkbar (Abb. 5.46).

Im folgenden Experiment wurde die Stoffübergangshemmung beim Waschvorgang betrachtet. Aus den vorigen Versuchen war die relative gebundene Atrazinstoffmenge nach dem Waschvorgang auf der Membranoberfläche für die MIP-Membran einem stärkeren Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit ausgesetzt als die BLANK-Membran (vgl. Abb. 5.46). Um den Einfluss der Stoffübergangshemmung auf den Waschschrift zu untersuchen, wurde der sorbierte Atrazingehalt halbiert (Tab. 5.36), um ihn mit reduzierter Strömungsgeschwindigkeit (\dot{v} : 1 mL/min) herunterzuwaschen und mit den relativen Werten aus der Abb. 5.46 zu vergleichen.

Tab. 5.36: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) nach der Sorption und nach dem Waschvorgang, \dot{v} : 1 mL/min. Sorptionslösung: $0,5 \cdot 10^{-5}$ M Atrazin in Wasser (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0) Waschlösung: Methanol/Puffer-Gemisch (Methanol/0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0; 40/60 v/v). DG(MIP): $514 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

	SK_{Atr} (mmol/m²)	FK_{Atr} (mmol/m²)
MIP	$1,6 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5} \pm 9 \cdot 10^{-7}$

Der aus der Tab. 5.36 errechnete relative gebundene Atrazinanteil auf der Membranoberfläche (nach dem Waschschrift) betrug etwa 9%.

Die (physikalischen) Bedingungen (wie z.B. die Strömungsgeschwindigkeit von 10 mL/min) der SPE waren in allen weiteren Versuchen identisch.

5.4.8 Sorptionskapazität für Atrazin in Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad

Ziel des Versuchs war der Nachweis der Spezifität und die Feststellung bei welchem Funktionalisierungsgrad eine optimale Bindungskapazität existierte. Weiterhin wurde ein Vergleich hinsichtlich unterschiedlicher funktioneller Monomere durchgeführt.

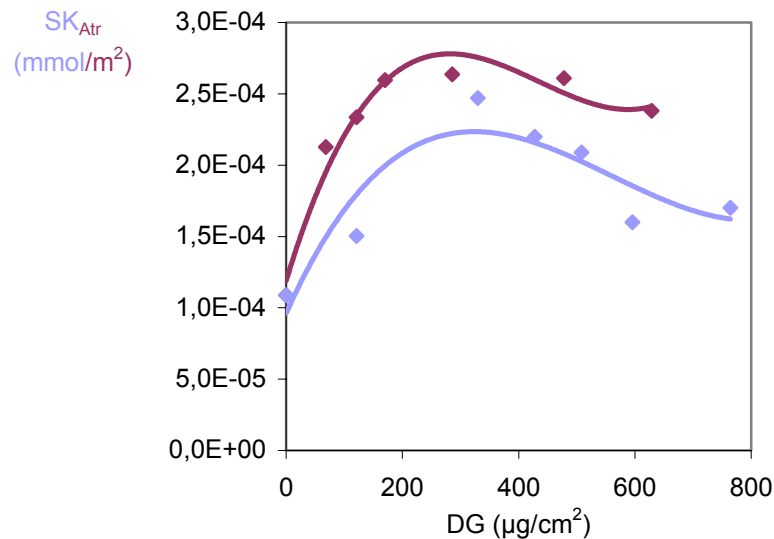


Abb. 5.47: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (MAA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades. • BLANK • MIP Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin in Wasser.

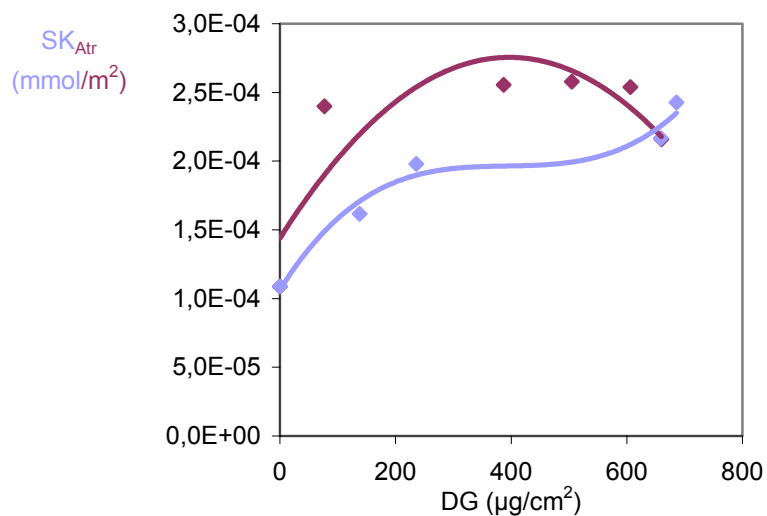


Abb. 5.48: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (AMPS, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades. • BLANK • MIP Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin in Wasser.

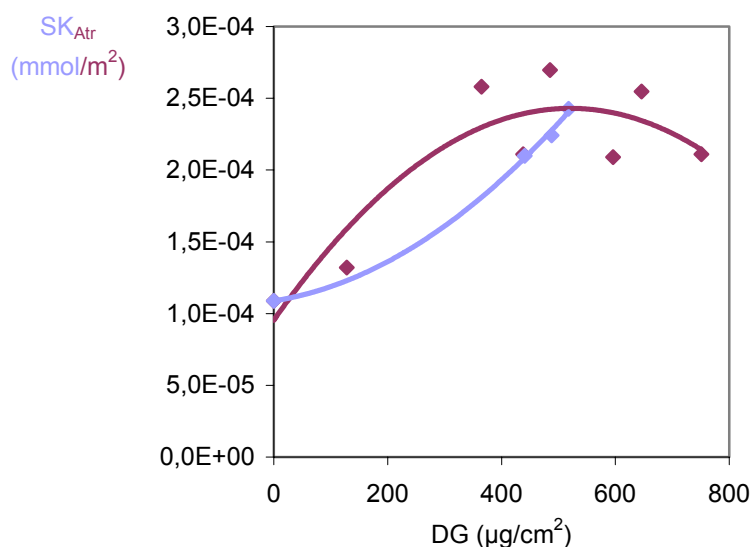


Abb. 5.49: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrads. • BLANK • MIP Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin in Wasser.

Wie in den Abb. 5.47 – 5.49 zu sehen, stiegen die Atrazin-Sorptionskapazitäten aller Funktionalschichten bis zu einem Maximum an und fielen danach wieder ab. Der Bereich für optimale Atrazin-Sorptionskapazitäten lag zwischen 300 und 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Daher wurde ein Funktionalisierungsgrad von etwa 400 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ postuliert, für den eine Variation des Monomerverhältnisses durchgeführt werden sollte.

5.4.9 Sorptionskapazität für Atrazin als Funktion der Polymerzusammensetzung

Das bisherige funktionelle Monomer/Vernetzermomomer-Verhältnis in der Syntheselösung betrug bei allen vorigen Versuchen 16,7 mol%. Variiert wurde zwischen 33,3 mol% und 8,3 mol%, bei einem konstanten Funktionalisierungsgrad. Eine Optimierung der Polymerschichtzusammensetzung führt möglicherweise zu erhöhten Kapazitäten und könnte somit zur Verbesserung eines Messeffektes beitragen. Daraus würden möglicherweise verbesserte MIP-Spezifitäten und Selektivitäten resultieren.

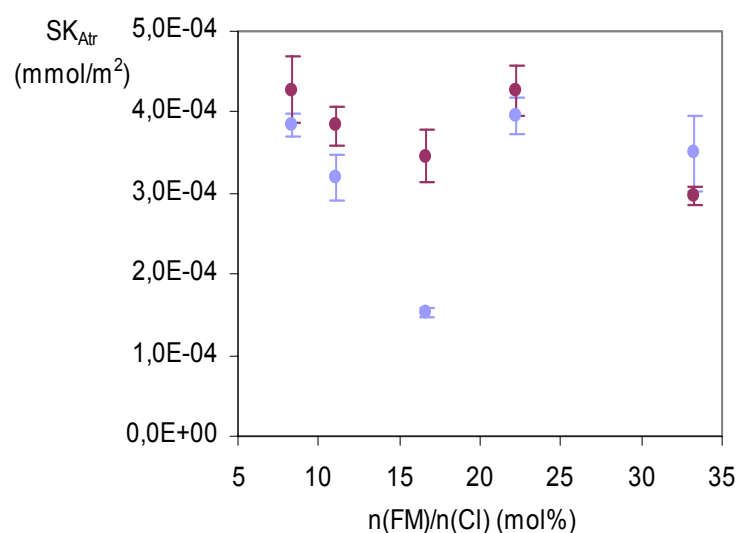


Abb. 5.50: Atrazin-Sorptionskapazität von hydrophoben PP-Membranen in Abhängigkeit der Funktionalschichtzusammensetzung (IA, MBAA, MeOH). • BLANK, • MIP. Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin in wässriger Pufferlösung (0,1 M Glycin, pH 3,0).

Tab. 5.37: Stöchiometrieverhältnis mit MIP-Spezifitäten.

n(FM)/n(Cl) (mol%)	MIP-Spezifität
33,3	$0,8 \pm 0,1$
22,2	$1,1 \pm 0,1$
16,7	$2,2 \pm 0,3$
11,1	$1,2 \pm 0,2$
8,3	$1,1 \pm 0,1$

Die deutlichste MIP-Spezifität war bei einem funktionellem Monomer/Vernetzermonomer-Verhältnis von 16,7 mol%. Daher wurde dieses Verhältnis in allen weiteren Funktionalisierungen gewählt.

5.4.10 Sorptionskapazität für Atrazin einer Polymerschicht präpariert in Acetonitril

Es wurden zwei unterschiedliche Dünnschicht MIPs, die sich durch ihr funktionelles Monomer unterschieden (Abb. 5.51 und Abb. 5.52), in Acetonitril präpariert. Daraus sollten Dünnschicht-MIPs mit einer größeren Atrazin-Sorptionskapazität und evtl. größeren MIP-Spezifität als aus der Methanolpräparation hervorgehen. Die Sorptionsmessungen erfolgten aus wässriger Phase mit Variation des pH-Wertes und im gleichen (aprotischen) Lösungsmittel, welches für die Präparation verwendet wurde (Acetonitril). Bei den Sorptionen aus wässriger Phase mit niedrigen pH-Werten wurden höhere Sorptionskapazitäten als im pH-neutralen Bereich erwartet, da ein hoher Anteil von Wasserstoffbrückenbindungen vorherrschen sollte.

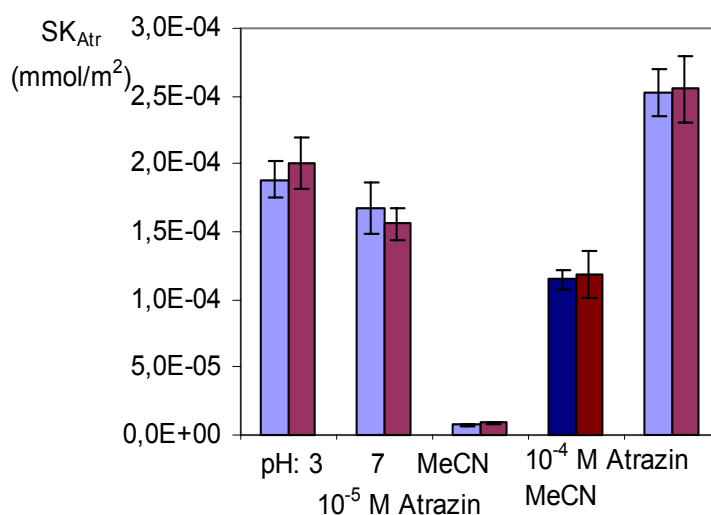


Abb. 5.51: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, EDMA, MeCN). Verschiedene wässrige Sorptionslösungen (pH 3 & pH 7, 0,1 M Glycin-Puffer, 10⁻⁵ M Atrazin) und Sorptionen aus verschiedenen Acetonitrillösungen (10⁻⁵ M Atrazin & 10⁻⁴ M Atrazin).
 • DG(BLANK): 530 µg/cm², • DG(MIP): 560 µg/cm², • DG(BLANK): 970 µg/cm², • DG(MIP): 940 µg/cm².

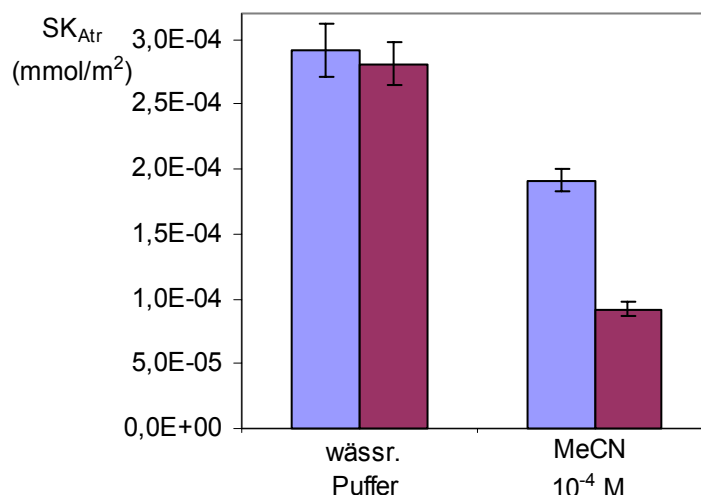


Abb. 5.52: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (MAA, EDMA, MeCN). Verschiedene Sorptionslösungen (10^{-5} M Atrazin in wässriger Lösung 0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0) und Acetonitrillösung (10^{-4} M Atrazin). • DG(BLANK): $515 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, • DG(MIP): $516 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Die maximale Atrazin-Sorptionskapazität wurde aus einer 10^{-4} molaren Acetonitrillösung bei Kompositmembranen (mit IA) mit geringerem Funktionalisierungsgrad beobachtet (Abb. 5.51). Enthielt die Acetonitrillösung den gleichen Atrazingehalt wie die wässrigen Lösungen, so wurde eine deutlich geringere Atrazin-Sorptionskapazität festgestellt (Abb. 5.51). MAA-Funktionalschichten zeigten ein ähnliches Verhalten (Abb. 5.52). Die Atrazin-Sorptionkapazität aus der konzentrierten Acetonitrillösung war ein wenig geringer als aus wässrigem Medium.

5.5 Optimierung des Bindungsschrittes in der SPE – Vergleich von Dünnschicht-MIPs mit MIP-Partikeln

5.5.1 pK_S-Wert Bestimmung der funktionellen Gruppen im Polymer mittels heterogener Titration

Durch potentiometrische Messungen wurde der pK_S -Wert des funktionellen Monomers, einer Dicarbonsäure, im vernetzten Polymer bestimmt. Die funktionalisierten Membranen oder die Polymerpartikel befanden sich in einer zuvor auf pH 12 eingestellten wässrigen Lösung. Durch gleichmäßige Zugabe von Salzsäure sank der pH-Wert. In der Region des pK_S -Wertes der im Polymer gebundenen Carboxylgruppen blieb der pH-Wert bei weiterer Säurezugabe nahezu konstant. Die deprotonierten Carboxylgruppen verbrauchten die hinzugefügten Protonen. Nachdem alle Säuregruppen protoniert waren, bewirkten die überschüssigen Protonen ein weiteres Absinken des pH-Wertes. Die Kenntnis über den mittleren pK_S -Wert aller Säuregruppen in der Polymerschicht auf der Membran ist für die Festphasenextraktion von Bedeutung. Durch Einstellen des pH-Wertes in der mobilen Phase (Sorptions-, Wasch- und Elutionslösung) können somit die Templat-Rezeptor-Wechselwirkungen (von ionischen Wechselwirkungen bis zu Wasserstoffbrückenbindungen) variiert werden. Bei einem pH-Wert unterhalb des mittleren pK_S -Wertes der Carboxylgruppen der Polymerschicht sind diese protoniert, was zu Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Herbizid und Funktionalschicht führt. Deprotonierte Carboxylgruppen bewirken dagegen unspezifische, ungerichtete, ionische Wechselwirkungen.

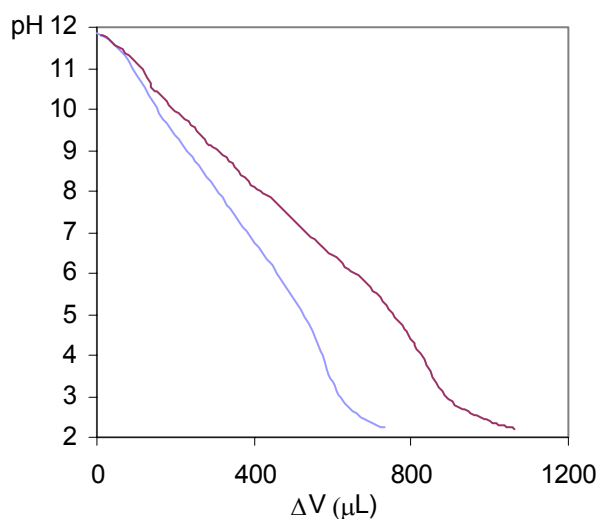


Abb. 5.53: Abhängigkeit des pH-Wertes vom hinzugefügten Säurevolumen (0,1 M HCl) in Gegenwart von 0,3 g Polymerpartikel (25 – 45 μm), ● BLANK, ● MIP. Reaktionsgemisch: IA, MBAA, MeOH.

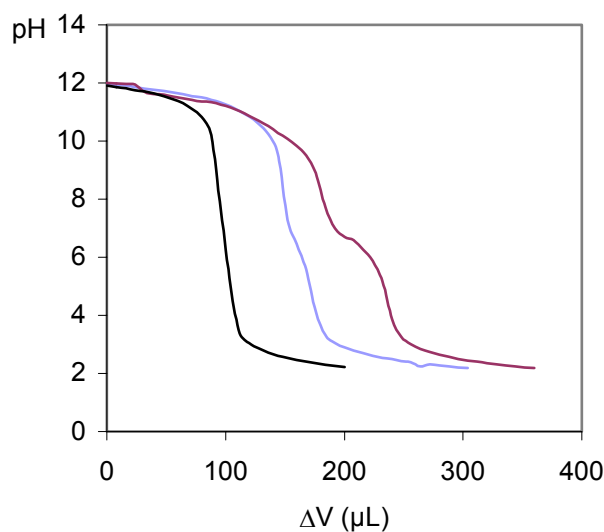


Abb. 5.54: pK_S -Wert Titration. • ohne Membran, • BLANK ($480 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), • MIP ($470 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Reaktionsgemisch: IA, MBAA, MeOH.

Mit zunehmendem Säurevolumen nahm der pH-Wert ab. Dies geschah für die MIP-Partikel etwas langsamer als bei den BLANK-Partikeln. Ab einem bestimmten pH-Wert (unterhalb der pK_S -Werte der Carboxylgruppen im Polymer) fielen beide Kurven dann stark ab. Der Säureverbrauch der MIP-Partikel war höher als der des BLANK-Materials (Abb. 5.53).

Der pH-Wert in Gegenwart von funktionalisierten Membranen fiel deutlich schneller als bei den Polymerpartikeln. Allerdings wurde hier ein deutlicheres Plateau (in der Gegend der pK_S -Werte) beobachtet. Der Säureverbrauch war auch hier bei der MIP-Membran höher als bei der BLANK-Membran. Generell wurde für die funktionalisierten Membranen weniger Säure verbraucht als für die Polymerpartikel.

5.5.2 Charakterisierung der Bindungsstellen mit Hilfe einer Fluoreszenzsonde

Dansylderivate zeigen in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln eine Verschiebung des Fluoreszenzmaximums mit sich ändernder Polarität. Das Fluoreszenzmaximum ist in einer unpolaren, hydrophoben Mikroumgebung bei kürzerer Wellenlänge als in polarer, hydrophiler Umgebung. Dieser Effekt ist auf den $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang zurückzuführen. Im polaren

Lösungsmittel wird das π^* -Orbital energetisch gesenkt, was zu einer bathochromen Verschiebung des Fluoreszenzmaximums führt. Dieses Maximum beträgt in THF 495 nm und in Wasser 550 nm. Aus der Literatur ging hervor, dass Dansylchlorid kovalent an Carboxylgruppen bindet [94].

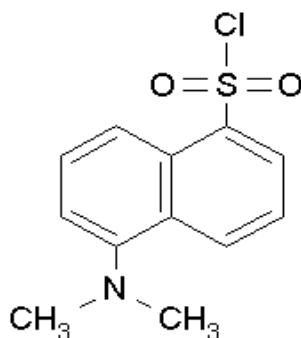


Abb. 5.55: Strukturformel von Dansylchlorid.

Tab. 5.38: Fluoreszenzmaxima von Dansylchlorid auf der Oberfläche von geprägten und nichtgeprägten PP-Membranen und Polymerpartikeln (25 – 45 μm) (IA, MBAA, MeOH) im wässrigen Medium.

	λ_{max} (Dünnschichtpolymere)	λ_{max} (Polymerpartikel)
BLANK	513	491
MIP	505	494

Das Fluoreszenzmaximum von Dansylchlorid auf der Oberfläche der MIP-Membran lag bei kürzerer Wellenlänge als bei der BLANK-Membran. Bei den Partikeln wurde ein umgekehrtes Verhalten beobachtet. Generell waren die Fluoreszenzmaxima des Dansylchlorids auf den Oberflächen der Polymerpartikel bei kürzerer Wellenlänge als auf den funktionalisierten Membranen.

5.5.3 Sorption von Atrazin aus wässrigen Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

Wie im Kap. 5.5.1 beschrieben, herrschten in Abhängigkeit des pH-Wertes verschiedene Templat-Rezeptor-Wechselwirkungen. Die Atrazin-Sorptionsmessungen wurden daher bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt.

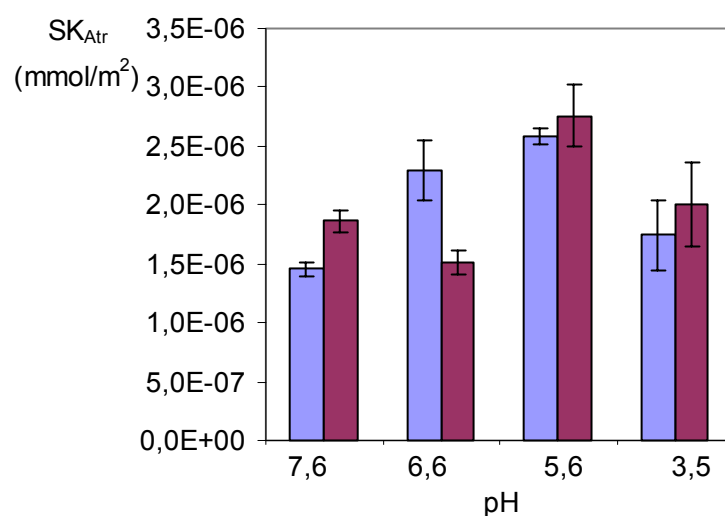


Abb. 5.56: Atrazin-Sorptionskapazität von Polymerpartikeln (25 – 45 μm , IA, MBAA, MeOH) als Funktion des pH-Wertes, ● BLANK, ● MIP, 10^{-5} M Atrazin, 0,1 M Puffer: pH 7,6 – 5,6 KH_2PO_4 , pH 3,5 Glycin, 10 mL/min.

Tab. 5.39: MIP-Spezifität in Abhängigkeit des pH-Wertes der Sorptionslösung (0,1 M Puffer).

Pufferkonzentration (mM)	MIP-Spezifität
7,6	$1,3 \pm 0,1$
6,6	$0,7 \pm 0,1$
5,6	$1,1 \pm 0,2$
3,5	$1,1 \pm 0,3$

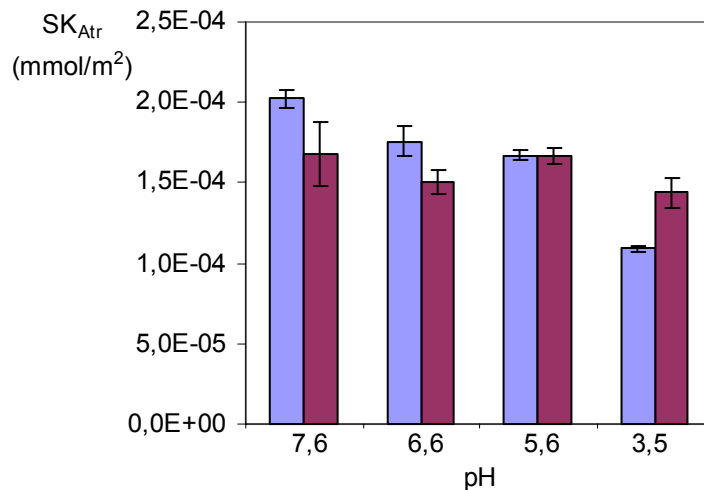


Abb. 5.57: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit des pH-Wertes, • BLANK (480 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), • MIP (460 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), 10^{-5} M Atrazin, 0,1 M Puffer: pH 7,6 – 5,6 KH_2PO_4 , pH 3,5 Glycin, \dot{v} : 10 mL/min.

Tab. 5.40: MIP-Spezifität von hydrophoben PP-Membranen in Abhängigkeit des pH-Wertes in der Sorptionslösung.

pH-Wert der Sorptionslösung	MIP-Spezifität
7,6	$0,8 \pm 0,1$
6,6	$0,9 \pm 0,1$
5,6	$1,0 \pm 0,1$
3,5	$1,3 \pm 0,1$

Die pH-wertabhängigen Atrazin-Sorptionsmessungen von Polymerpartikeln zeigten einen Maximalwert bei 5,6. Eine nicht signifikante MIP-Spezifität wurde beim kleinsten gemessenen pH-Wert beobachtet (Abb. 5.56). Die Sorptionskapazität von funktionalisierten Membranen war deutlich größer als die der Polymerpartikel. Eine deutliche MIP-Spezifität war beim pH-Wert 3,5 vorhanden (Abb. 5.57).

5.5.4 Sorption von Atrazin aus wässrigen Lösungen mit variiertem Puffergehalt

Mit zunehmender Salzkonzentration werden elektrostatische Wechselwirkungen abgeschirmt. Weiterhin übt die Salzkonzentration in der mobilen Phase einen Einfluss auf den hydrophoben Effekt aus. Mit steigendem Salzgehalt nimmt die Entropie in der mobilen Phase zu, was einen Stoffübergang des hydrophoben Herbizids von der mobilen Phase an die feste Phase begünstigt.

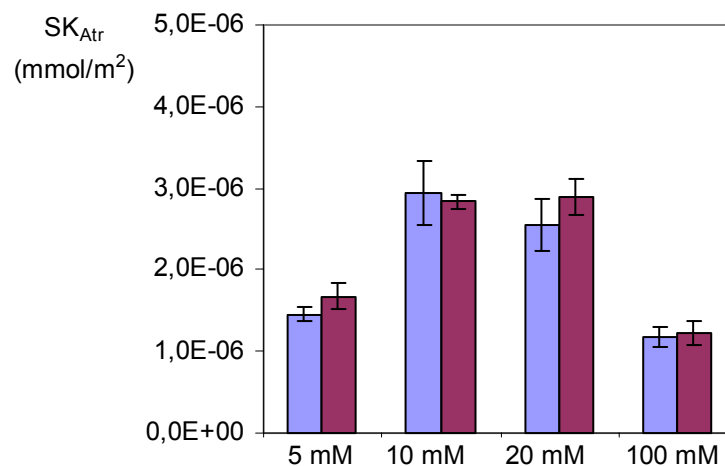


Abb. 5.58: Atrazin-Sorptionskapazität von Polymerpartikeln (25 – 45 μm , IA, MBAA, MeOH) als Funktion der Glycin-Pufferkonzentration, 10^{-5} M Atrazin, \dot{v} : 10 mL/min, ● BLANK, ● MIP.

Tab. 5.41: MIP-Spezifität in Abhängigkeit der Pufferkonzentrationen in der Sorptionslösung (Glycin, pH 3,5).

Pufferkonzentration (mM)	MIP-Spezifität
5	$1,1 \pm 0,1$
10	$1,0 \pm 0,2$
20	$1,1 \pm 0,2$
100	$1,0 \pm 0,1$

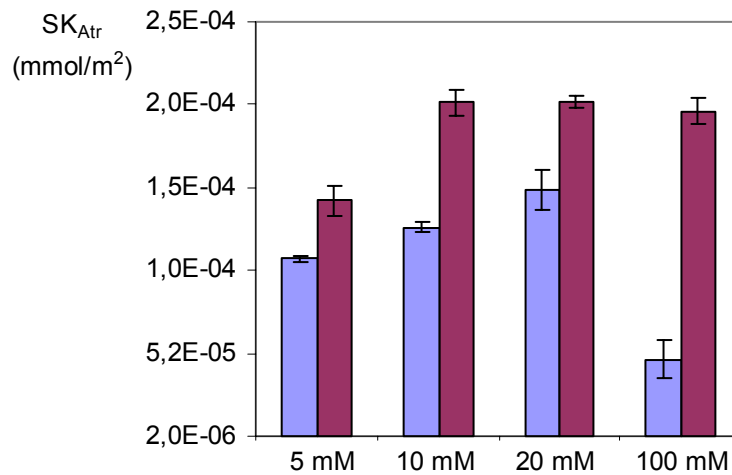


Abb. 5.59: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Glycin-Pufferkonzentration, 10^{-5} M Atrazin, pH 3,5, \dot{v} : 10 mL/min, ● BLANK ($480 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), ● MIP ($460 \mu\text{g}/\text{cm}^2$).

Tab. 5.42: MIP-Spezifität von hydrophoben PP-Membranen in Abhängigkeit des Puffergehaltes in der Sorptionslösung.

Pufferkonzentration in der Sorptionslösung (mM)	MIP-Spezifität
5	$1,3 \pm 0,1$
10	$1,6 \pm 0,2$
20	$1,4 \pm 0,1$
100	$4,1 \pm 0,5$

Mit steigender Pufferkonzentration in der Sorptionslösung stiegen die Atrazin-Sorptionskapazitäten der Polymerpartikel auf einen Maximalwert an und fielen danach wieder ab (Abb. 5.58). Das gleiche Verhalten wurde bei den BLANK-Membranen beobachtet. Die Atrazin-Sorptionskapazität der MIP-Membranen blieb ab einer bestimmten Pufferkonzentration auf einem konstant hohen Niveau. Die deutlichste MIP-Spezifität wurde bei einer Pufferkonzentration von 100 mM bei den Membranen beobachtet.

5.5.5 Selektivität zwischen Atrazin und Simazin

Ziel des Versuchs war es, eine aufgrund des Prägeeffektes höhere Bindungskapazität für das Templatmolekül Atrazin im Vergleich zum Konkurrenz-molekül (Simazin) nachzuweisen. Diese Konkurrenz wurde durch die Selektivität ausgedrückt (vgl. Kap. 4.4.8). Dabei sollten MIP-Membranen und MIP-Partikel eine höhere Selektivität als die BLANK-Membranen und BLANK-Partikel aufweisen.

Tab. 5.43: Atrazin/Simazin-Selektivität (S) von geprägten und nichtgeprägten PP-Membranen und Polymerpartikeln ($25 - 45 \mu\text{m}$) (IA, MBAA, MeOH)
Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin, 0,1 M Glycin, pH 3,5, \dot{v} : 10 mL/min.

	S (Polymerpartikel)	S (Dünnschicht-Polymere)
BLANK	$0,3 \pm 0,05$	$0,3 \pm 0,05$
MIP	$0,4 \pm 0,06$	$0,8 \pm 0,12$

5.5.6 Variation des Herbizidverhältnisses in der Sorptionslösung

Es wurden drei unterschiedliche Sorptionslösungen verwendet, in denen die Herbizid-Gesamtkonzentration ($2 \cdot 10^{-5}$ M) konstant gehalten wurde. Bei den beiden Herbiziden handelte es sich um Atrazin und Simazin, die sich deutlich durch ihre Löslichkeit und den Oktan/Wasser-Verteilungskoeffizienten unterschieden (Tab. 6.3). Das Atrazin/Simazin-Verhältnis betrug 3 zu 1, 2 zu 2 und 1 zu 3. Steigende Herbizid-Konzentrationen (bzw. Konzentrationsgradienten) sollten zu höheren Sorptionskapazitäten führen. Bei vollkommen gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Herbizide sollten die Gesamt-Sorptionskapazitäten vom Herbizidverhältnis unbeeinflusst sein. Es wurde eine hydrophobe und eine hydrophile BLANK-Membran verwendet, um den Einfluss durch die Bindungsstellen zu vernachlässigen. Es sollte die Fragestellung beantwortet werden, warum die BLANK-Membran grundsätzlich eine höhere Affinität gegenüber Atrazin aufwies als

gegenüber den Konkurrenzherbiziden. Weiterhin klärte eine Variation des Herbizidverhältnisses bei gleichbleibender Gesamtkonzentration den Einfluss des Stoffübergangs von der mobilen (Sorptionslösung) an die feste Phase (Adsorber). Es handelte sich um eine wässrige mobile Phase mit einer Glycin-Pufferkonzentration von 100 mM bei einem pH-Wert von 3,0.

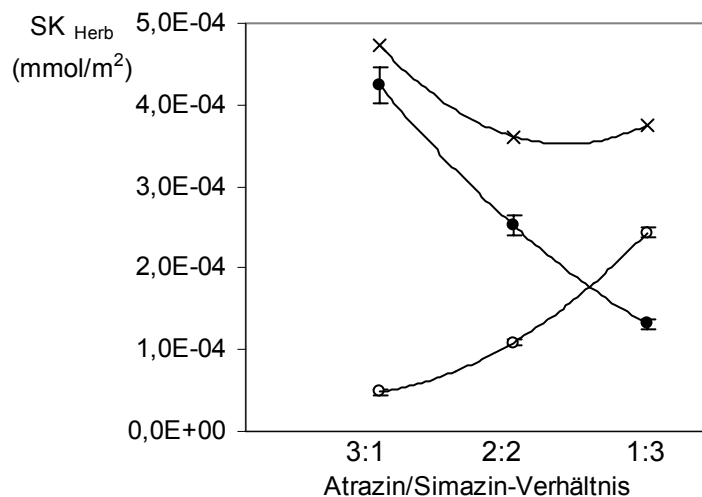


Abb. 5.60: Herbizid-Kapazität einer funktionalisierten hydrophoben PP-Membran (BLANK $570 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, IA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit des Herbizidstoffmengenverhältnisses in der Sorptionslösung. • Atrazin, o Simazin, x Gesamtmenge. Sorptionslösung: Gesamte Herbizidstoffmenge $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ in wässriger Pufferlösung (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0).

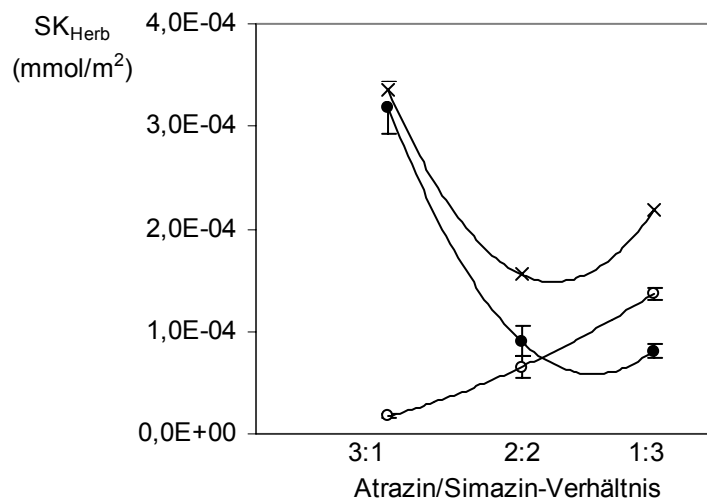


Abb. 5.61: *Herbizid-Kapazität einer funktionalisierten hydrophilen PP-Membran (BLANK 550 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, IA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit des Herbizidstoffmengenverhältnisses in der Sorptionslösung. • Atrazin, o Simazin, x Gesamtmenge. Sorptionslösung: Gesamte Herbizidstoffmenge $2 \cdot 10^{-5}$ M in wässriger Pufferlösung (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0).*

Mit steigender Konzentration eines Herbizids in der Sorptionslösung stieg das Bestreben des Übergangs an die feste Phase (Adsorber). Dies war in beiden Fällen (sowohl für die hydrophobe als auch für die hydrophilierte PP-Membran) für das Atrazin stärker ausgeprägt.

5.5.7 Sorption von Atrazin aus Acetonitril/Puffer-Lösung

Wie im Kap. 5.6.3 gezeigt, war eine Acetonitril/Puffer-Lösung (40/60, v/v) als Waschlösung für die Erhöhung der MIP-Spezifität optimal geeignet. Daher wurde ihre Verwendung als Sorptionslösung getestet. In Abb. 5.62 sind die Atrazin-Sorptionskapazitäten in Abhängigkeit der Kontaktzeit zwischen Sorptionslösung und Membran gezeigt.

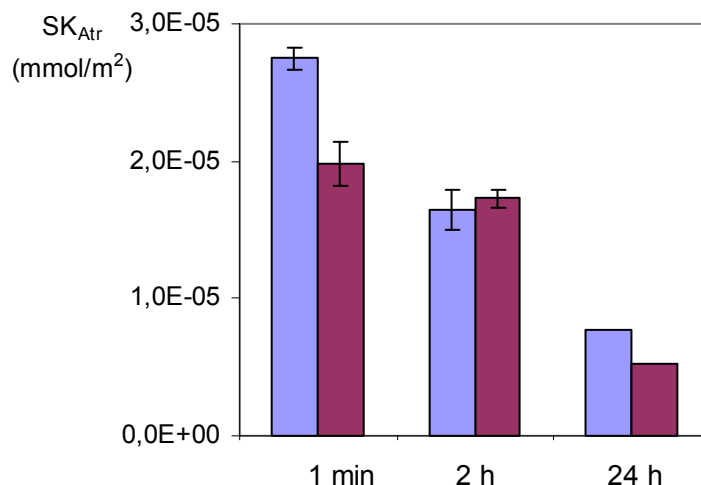


Abb. 5.62: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) als Funktion Kontaktzeit. Sorptionslösung: Acetonitril/Puffer-Gemisch (Acetonitril/0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0; 40/60, v/v) als Funktion der Kontaktzeit. • DG(BLANK): 514 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, • DG(MIP): 444 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Während der dynamischen Sorptionsmessung (\dot{v} : 10 mL/min) wurde eine inverse MIP-Spezifität beobachtet. Die Gleichgewichtssorption führte bei größeren Verweilzeiten (kleinere Strömungsgeschwindigkeiten) nicht zu den erwarteten MIP-Spezifitäten. Mit zunehmender Verweilzeit tendierte die Atrazin-Sorptionskapazität zu kleineren Werten (Abb. 5.62).

5.6 Optimierung des Waschschruttes in der SPE

Das Ziel dieser Versuche war, das schwach gebundene Atrazin von der Membranoberfläche herunterzuwaschen, so dass lediglich stark gebundenes Atrazin (in den “Imprints”) auf der Membran zurückblieb. Diese im Sorptionsschritt bereits vorhandene MIP-Spezifität sollte somit durch geeignete Waschbedingungen erhöht werden.

Der Einfluss auf die MIP-Spezifität und MIP-Selektivität aufgrund ionischer Wechselwirkungen wurde durch Variation des Salzgehaltes in den Waschlösungen (Kap. 5.6.1, 0,2 M NaCl, pH 7 und Kap. 5.6.2, 2,0 M NaCl, pH 7) untersucht.

Durch die Lösungsmittelvariation mit organischer Phase sollten die optimalen Waschbedingungen bezüglich der Löslichkeit beobachtet werden (Kap. 5.6.3). Mit zunehmendem Methanolgehalt in der Waschlösung sollte der Gehalt von Atrazin in der Waschlösung, infolge zunehmender Atrazinlöslichkeit ansteigen. Aus dem herunter gewaschenen Atrazingehalt in Abhängigkeit der Waschlösungszusammensetzung ließen sich zusätzlich Rückschlüsse auf die Atrazin-Rezeptor-Wechselwirkungen schließen.

Des Weiteren wurde der Einfluss des Membranbasismaterials betrachtet (Kap. 5.6.1). Während in der Tab. 5.48 funktionalisierte hydrophobe PP-Membranen den Sorptions-, Wasch- und Elutionsmessungen unterzogen wurden, sind in der Tab. 5.44 hydrophile PP-Membranen aufgeführt. Die Präparation der Funktionalschicht auf den Membranen und die anschließende Festphasenextraktion wurde wie im Kap. 4.3.3 und Kap. 4.4.10 beschrieben durchgeführt.

5.6.1 NaCl-Waschlösung für ein Atrazin/Simazin-Gemisch

Es wurde mittels SPE-Experimenten die Konkurrenzsorption zwischen zwei Herbiziden (Atrazin, Simazin) an BLANK- und MIP-Membranen durchgeführt. Der Funktionalisierungsgrad betrug bei den beiden hydrophoben PP-Membranen etwa $570 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die beiden hydrophilen PP-Membranen hatten einen Funktionalisierungsgrad zwischen $550 - 560 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Tab. 5.44: MIP-Spezifität von funktionalisierten hydrophilen PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) unter Sorptionsbedingungen und nach Waschen mit 2,0 M NaCl, pH 7,0. Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin in wässriger Pufferlösung (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,5). DG (BLANK): $550 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, DG (MIP): $560 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

	MIP-Spezifität
adsorbiert	$1,2 \pm 0,3$
stark gebunden	$1,0 \pm 0,6$

Tab. 5.45: *Atrazin/Simazin-Selektivität von funktionalisierten hydrophilen PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) unter Sorptionsbedingungen und nach Waschen mit 2,0 M NaCl, pH 7,0. Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin, 10^{-5} M Simazin in wässriger Pufferlösung (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,5). DG (BLANK): $550 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, DG (MIP): $560 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.*

	S_{adsorbiert}	S_{stark gebunden}
BLANK	$0,4 \pm 0,3$	$-0,8 \pm 0,2$
MIP	$0,4 \pm 0,2$	$-0,9 \pm 0,2$

Eine Steigerung der MIP-Spezifität wurde mit den gewählten Waschbedingungen nicht erreicht (Tab. 5.44). Die Atrazin/Simazin-Selektivität kehrte sich nach dem Waschschrift zugunsten von Simazin um (Tab. 5.45).

Tab. 5.46: *MIP-Spezifität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) unter Sorptionsbedingungen und nach Waschen mit 0,2 M NaCl, pH 7,0. DG (BLANK): $570 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, DG (MIP): $570 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin in wässriger Pufferlösung (0,1 M Glycin-Puffer, pH: 3,0).*

	MIP-Spezifität
adsorbiert	$1,3 \pm 0,1$
stark gebunden	$1,1 \pm 0,1$

Tab. 5.47: *Atrazin/Simazin-Selektivität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) unter Sorptionsbedingungen und nach Waschen mit 0,2 M NaCl, pH 7,0. DG (BLANK): $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, DG (MIP): $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Sorptionslösung: s. Tab. 5.46.*

	S_{adsorbiert}	S_{stark gebunden}
BLANK	$1,2 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,3$
MIP	$1,2 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,2$

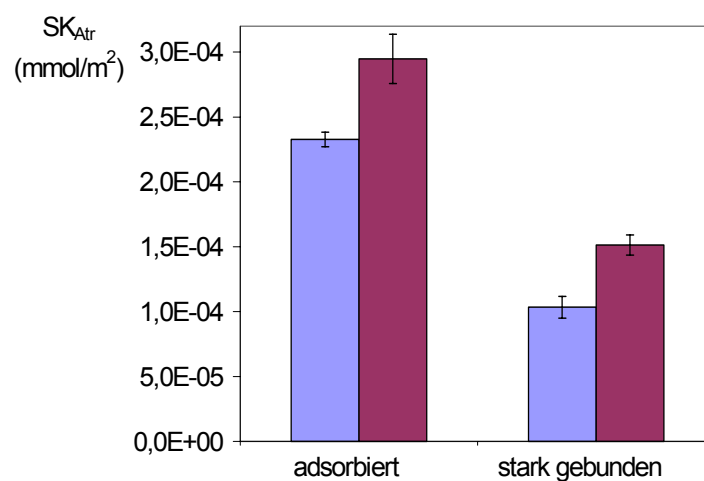


Abb. 5.63: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) unter Sorptionsbedingungen und nach Waschen mit 2,0 M NaCl, pH 7,0. Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin in wässriger Pufferlösung (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0). • DG (BLANK): $570 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, • DG (MIP): $570 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Tab. 5.48: MIP-Spezifität von hydrophoben PP-Membranen unter Sorptionsbedingungen und nach Waschen mit 2,0 M NaCl, pH 7,0.

	MIP-Spezifität
adsorbiert	$1,3 \pm 0,1$
stark gebunden	$1,5 \pm 0,2$

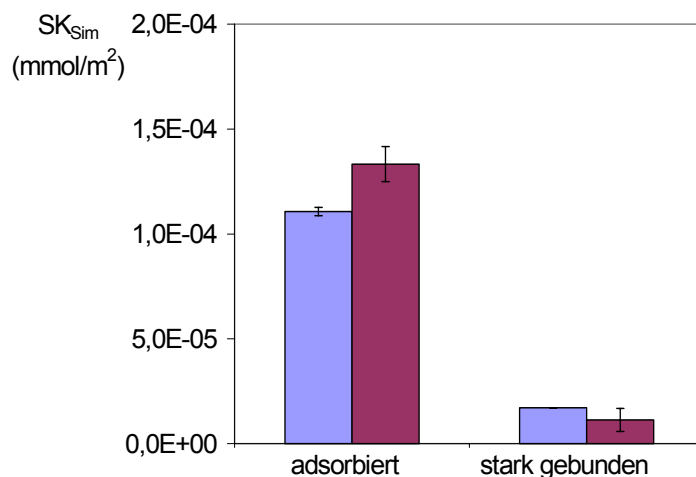


Abb. 5.64: Simazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) unter Sorptionsbedingungen und nach Waschen mit 2,0 M NaCl, pH 7,0. Sorptionslösung: 10^{-5} M Simazin in wässriger Pufferlösung (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0). • DG (BLANK): $570 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, • DG (MIP): $570 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

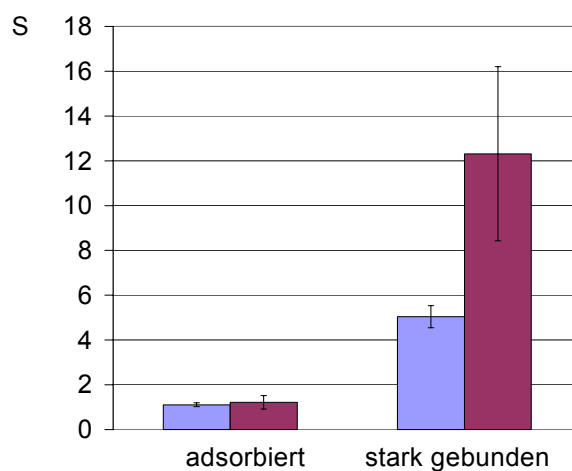


Abb. 5.65: Atrazin/Simazin-Selektivität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) unter Sorptionsbedingungen und nach Waschen mit 2,0 M NaCl, pH 7,0. Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin, 10^{-5} M Simazin in wässriger Pufferlösung (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0). • DG (BLANK): $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, • DG (MIP): $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Die Erhöhung des Salzgehaltes in der Waschlösung von 0,2 auf 2,0 M führte zu einer Steigerung der Atrazin/Simazin-Selektivität (Abb. 5.65).

5.6.2 NaCl-Waschlösung für ein Atrazin/Desmetryn-Gemisch

Mit dieser Versuchsreihe sollten die gleichen Aspekte in Betracht gezogen werden wie in dem vorangegangenen Kapitel. Es wurde ein anderes Konkurrenzherbizid verwendet, welches sich deutlicher als Simazin in der Struktur von Atrazin unterscheidet, was möglicherweise eine größere MIP-Spezifität verursacht.

Allerdings sollte beachtet werden, dass eine andere Struktur die Ursache für andere Eigenschaften, wie $\lg K_{OW}$ oder pK_S -Wert sind. Eine Erhöhung des Salzgehaltes in der Waschlösung sollte wie in einem der vorigen Kapitel einen Einfluss auf die MIP-Spezifität und MIP-Selektivität ausüben.

Tab. 5.49: MIP-Spezifität von hydrophoben PP-Membranen unter Sorptionsbedingungen und nach Waschen mit 0,2 M NaCl, pH 7,0.

	MIP-Spezifität
adsorbiert	$1,3 \pm 0,1$
stark gebunden	$1,4 \pm 0,1$

Tab. 5.50: Atrazin/Desmetryn-Selektivität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) unter Sorptionsbedingungen und nach Waschen mit 0,2 M NaCl, pH 7,0. Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin, 10^{-5} M Desmetryn in wässriger Pufferlösung (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0). DG (BLANK): $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, DG (MIP): $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

	$S_{\text{adsorbiert}}$	$S_{\text{stark gebunden}}$
BLANK	$1,3 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$
MIP	$1,5 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$

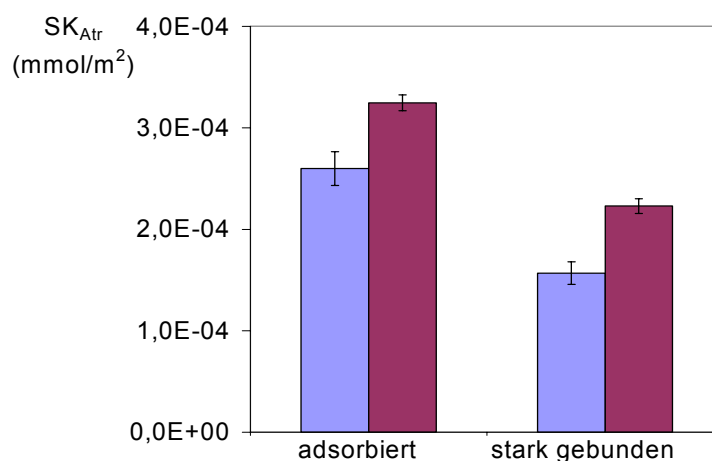


Abb. 5.66: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) unter Sorptionsbedingungen und nach Waschen mit 2,0 M NaCl, pH 7,0. Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin in wässriger Pufferlösung (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0). • DG (BLANK): $570 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, • DG (MIP): $570 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Tab. 5.51: MIP-Spezifität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen unter Sorptionsbedingungen und nach Waschen mit 2,0 M NaCl, pH 7,0.

	MIP-Spezifität
adsorbiert	$1,2 \pm 0,1$
stark gebunden	$1,4 \pm 0,1$

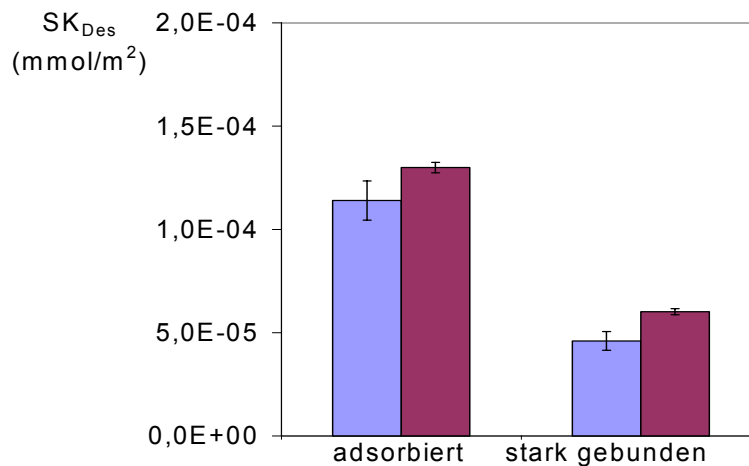


Abb. 5.67: Desmetryn-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) unter Sorptionsbedingungen und nach Waschen mit 2,0 M NaCl, pH 7,0. Sorptionslösung: 10^{-5} M Desmetryn in wässriger Pufferlösung (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0). • DG (BLANK): $570 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, • DG (MIP): $570 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

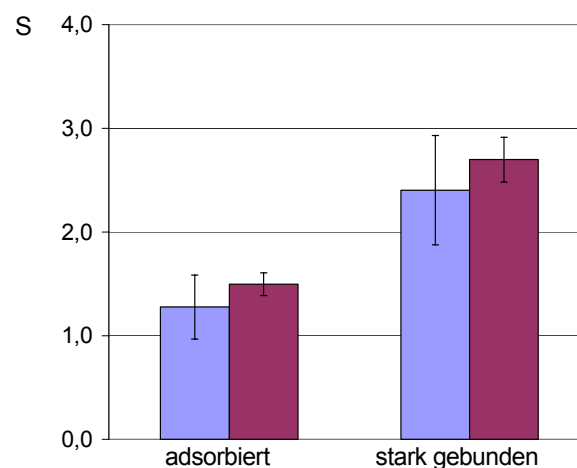


Abb. 5.68: Atrazin/Desmetryn-Selektivität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) unter Sorptionsbedingungen und nach Waschen mit 2,0 M NaCl, pH 7,0. Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin, 10^{-5} M Desmetryn in wässriger Pufferlösung (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0). • DG (BLANK): $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, • DG (MIP): $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Die Erhöhung des Salzgehaltes in der Waschlösung von 0,2 auf 2,0 M bewirkte keine Steigerung der Atrazin/Desmetryn-Selektivität (vgl. Tab. 5.50 und Abb. 5.68).

5.6.3 Gebundene Atrazinmenge nach variierten Zusammensetzungen der Waschlösung

Die Durchführung erfolgte wie im Kap. 4.4.10 beschrieben. Die im Folgenden charakterisierten Kompositmembranen wurden aus dem Reaktionsgemisch 50 mM MAA, 300 mM MBAA, 10 mM Atrazin (MIP) in Methanol präpariert. Die Waschlösungen der Abb. 5.69 und Abb. 5.70 unterschieden sich im Puffergehalt und pH-Wert der wässrigen Lösung. In der Abb. 5.71 wurde als organische Phase Acetonitril anstelle von Methanol verwendet.

Die Waschbedingungen der Abb. 5.70 waren identisch mit denen aus der Abb. 5.72. Der einzige Unterschied war die Zusammensetzung der Funktionalschicht, die aus dem Reaktionsgemisch 50 mM IA, 300 mM MBAA, 10 mM Atrazin (MIP), Methanol präpariert wurde (vgl. auch Abb. 5.71 und Abb. 5.73).

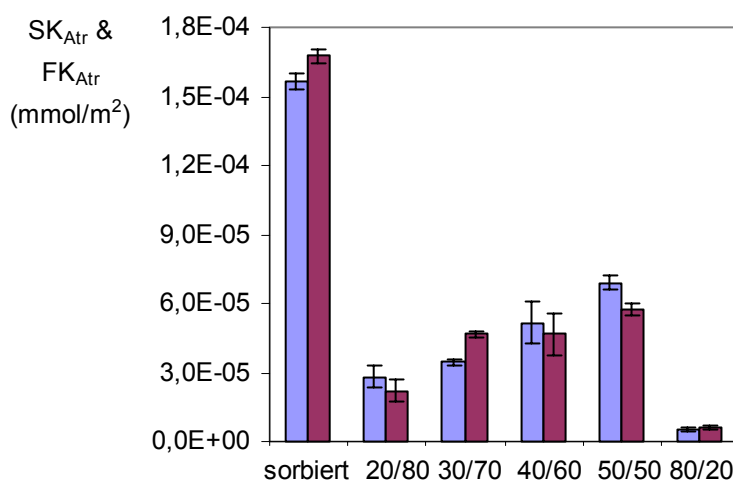


Abb. 5.69: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (MAA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Waschlösung. Sorptionslösung: Wasser (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0) Waschlösungen: Methanol/Wasser-Gemische (Methanol/Wasser, pH 7,0; v/v). • DG(BLANK): 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, • DG(MIP): 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die beiden linken Säulen in den Histogrammen sind die gemittelten Atrazin-Sorptionskapazitäten (SK_{Atr}) im Sorptionsschritt. Die weiteren Säulen geben die verbleibende Atrazinstoffmenge auf der Membranoberfläche (FK_{Atr}) nach dem jeweiligen Waschschrift wieder.

Tab. 5.52: MIP-Spezifität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen in Abhängigkeit der Waschlösung.

Waschlösung: Methanol/Wasser	MIP-Spezifität
Nach Sorption	$1,1 \pm 0,1$
20/80	$0,8 \pm 0,2$
30/70	$1,4 \pm 0,1$
40/60	$0,9 \pm 0,2$
50/50	$0,8 \pm 0,1$
80/20	$1,3 \pm 0,3$

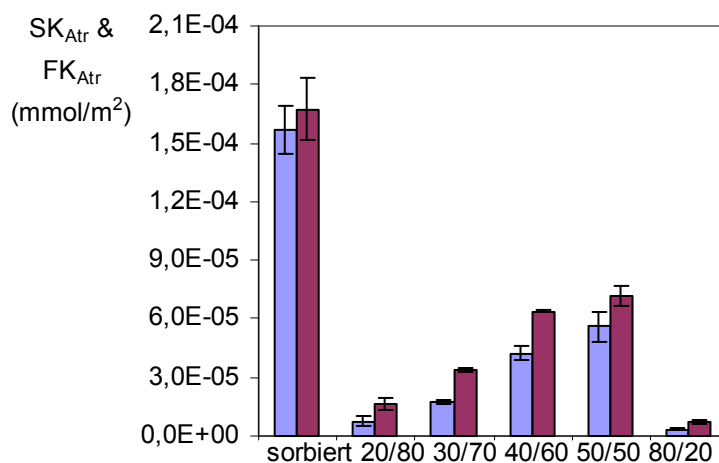


Abb. 5.70: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (MAA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Waschlösung. Sorptionslösung: Wasser (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0) Waschlösungen: Methanol/Puffer-Gemische (Methanol/0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0; v/v). • DG(BLANK): 500 µg/cm², • DG(MIP): 500 µg/cm². Die beiden linken Säulen in den Histogrammen sind die gemittelten Atrazin-Sorptionskapazitäten (SK_{Atr}) im Sorptionsschritt. Die weiteren Säulen geben die verbleibende Atrazinstoffmenge auf der Membranoberfläche (FK_{Atr}) nach dem jeweiligen Waschschrift wieder.

Tab. 5.53: MIP-Spezifität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen in Abhängigkeit der Waschlösung.

Waschlösung: Methanol/Puffer	MIP-Spezifität
Nach Sorption	$1,1 \pm 0,2$
20/80	$2,2 \pm 0,4$
30/70	$1,9 \pm 0,2$
40/60	$1,5 \pm 0,2$
50/50	$1,3 \pm 0,2$
80/20	$2,1 \pm 0,2$

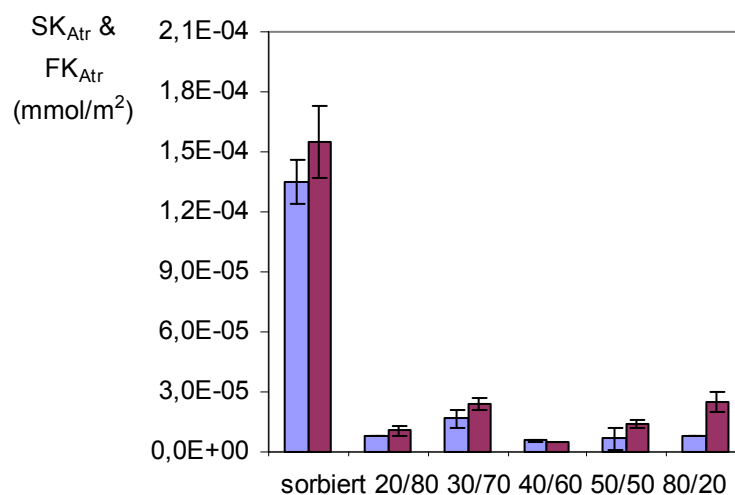


Abb. 5.71: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (MAA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Waschlösung. Sorptionslösung: Wasser (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0) Waschlösungen: Acetonitril/Puffer-Gemische (Acetonitril/0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0; v/v).
 • DG(BLANK): $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, • DG(MIP): $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die beiden linken Säulen in den Histogrammen sind die gemittelten Atrazin-Sorptionskapazitäten (SK_{Atr}) im Sorptionsschritt. Die weiteren Säulen geben die verbleibende Atrazinstoffmenge auf der Membranoberfläche (FK_{Atr}) nach dem jeweiligen Waschschrift wieder.

Tab. 5.54: MIP-Spezifität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen in Abhängigkeit der Waschlösung.

Waschlösung: Acetonitril/Puffer	MIP-Spezifität
Nach Sorption	$1,2 \pm 0,2$
20/80	$1,4 \pm 0,2$
30/70	$1,5 \pm 0,3$
40/60	$0,8 \pm 0,2$
50/50	$2,1 \pm 0,6$
80/20	$3,3 \pm 0,3$

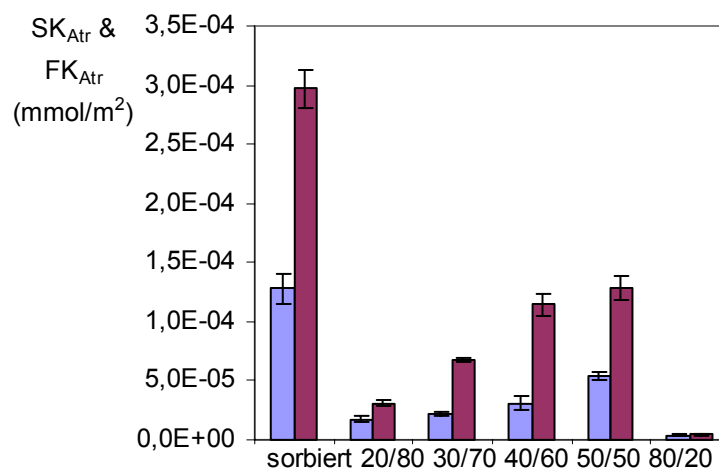


Abb. 5.72: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Waschlösung. Sorptionslösung: Wasser (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0) Waschlösungen: Methanol/Puffer-Gemische (Methanol/0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0; v/v). • DG(BLANK): $570 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, • DG(MIP): $573 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die beiden linken Säulen in den Histogrammen sind die gemittelten Atrazin-Sorptionskapazitäten (SK_{Atr}) im Sorptionsschritt. Die weiteren Säulen geben die verbleibende Atrazinstoffmenge auf der Membranoberfläche (FK_{Atr}) nach dem jeweiligen Waschschrift wieder.

Tab. 5.55: MIP-Spezifität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen in Abhängigkeit der Waschlösung.

Waschlösung: Methanol/Puffer	MIP-Spezifität
Nach Sorption	$2,4 \pm 0,3$
20/80	$1,8 \pm 0,2$
30/70	$3,1 \pm 0,2$
40/60	$3,7 \pm 0,7$
50/50	$2,4 \pm 0,5$
80/20	$1,1 \pm 0,2$

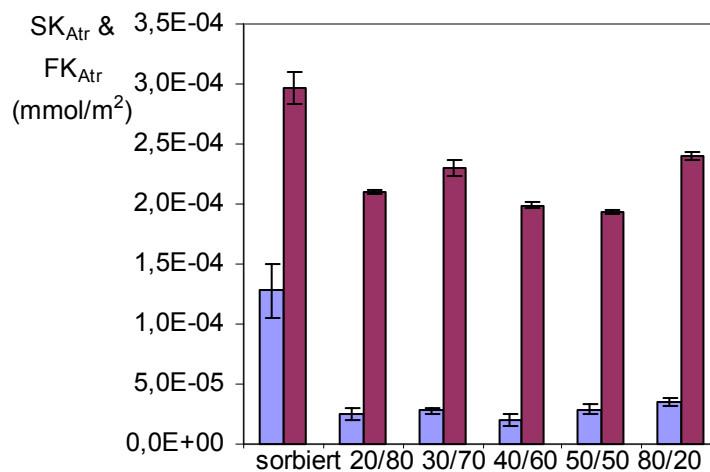


Abb. 5.73: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Waschlösung. Sorptionslösung: Wasser (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0) Waschlösungen: Acetonitril/Puffer-Gemische (Acetonitril/0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0; v/v). • DG(BLANK): $570 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, • DG(MIP): $573 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die beiden linken Säulen in den Histogrammen sind die gemittelten Atrazin-Sorptionskapazitäten (SK_{Atr}) im Sorptionsschritt. Die weiteren Säulen geben die verbleibende Atrazinstoffmenge auf der Membranoberfläche (FK_{Atr}) nach dem jeweiligen Waschschrift wieder.

Tab. 5.56: MIP-Spezifität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen in Abhängigkeit der Waschlösung.

Waschlösung: Acetonitril/Puffer	MIP-Spezifität
Nach Sorption	$2,4 \pm 0,4$
20/80	$8,6 \pm 1,7$
30/70	$8,3 \pm 1,7$
40/60	$9,9 \pm 2,0$
50/50	$6,6 \pm 1,3$
80/20	$6,8 \pm 1,4$

Die auf der Membranoberfläche verbleibende Atrazinstoffmenge nahm nach dem Waschen mit einem Methanol/Wasser-Gemisch, mit steigendem Methanolgehalt in der Waschlösung, zunächst zu. Bei einem sehr hohen Methanolgehalt wurde das Atrazin fast vollständig von der Membranoberfläche heruntergewaschen (Abb. 5.69, Abb. 5.70 und Abb. 5.72). Die MIP-Spezifitäten wurden nach dem Waschen mit dem Methanol/Wasser-Gemisch nicht signifikant verbessert (Tab. 5.52). Durch einen Pufferzusatz in der wässrigen Phase wurde die MIP-Spezifität erhöht (Tab. 5.53 und Tab. 5.55). Bei der Verwendung von Acetonitril anstelle von Methanol in der Waschlösung zeigte sich keine eindeutige Tendenz bei der MAA-Funktionalschicht (Abb. 5.71). Auch die MIP-Spezifität wurde nicht gesteigert. Bei der IA-Funktionalschicht wurde unabhängig vom Acetonitrilanteil in der Waschlösung die MIP-Spezifität deutlich erhöht (Abb. 5.73, Tab. 5.56).

5.6.4 Erhöhung der Herbizid-Selektivität durch optimierte Waschlösung

Für die Steigerung der Herbizid-Selektivität wurde eine Waschlösung gewählt, die eine deutliche MIP-Spezifitätserhöhung (s. Tab. 5.56) hervorbrachte. Die Durchführung erfolgte wie in Kap. 4.4.10 beschrieben. Die Abb. 5.74 enthält die Atrazin/Simazin-Selektivitäten im Sorptionsschritt und nach dem Waschvorgang mit der entsprechenden Waschlösung.

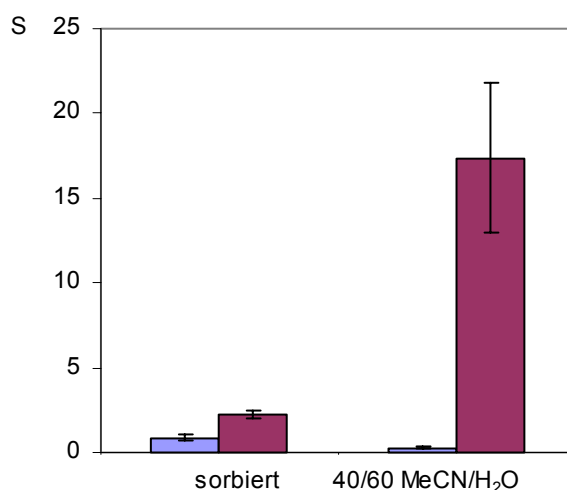


Abb. 5.74: *Herbizid-Selektivität zwischen Atrazin und Simazin auf funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (LA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Waschlösung. Sorptionslösung: Wasser (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0) Waschlösungen: Acetonitril/Puffer-Gemisch (0,1 M Glycin-Puffer in der wässrigen Phase, pH 3,0; v/v). • DG(BLANK): 444 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, • DG(MIP): 514 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.*

Nach der Sorption wurde bei der MIP-Membran ($S \approx 2,2$) eine höhere Selektivität als bei der BLANK-Membran ($S \approx 0,9$) beobachtet. Im Anschluss an den Waschvorgang reduzierte sich die Selektivität der BLANK-Membran ($S \approx 0,3$). Die der MIP-Membran steigerte sich deutlich ($S \approx 17$). Die Atrazin/Simazin-Selektivität von MIP-Membranen wurde durch das Waschen mit dem Acetonitril/Puffer-Gemisch mehr als vervierfacht (Abb. 5.74).

5.7 Optimierung des Elutionsschrittes in der SPE

Um die Festphasenextraktion quantitativ zu beschreiben, sollte möglichst die nach dem Waschschrift auf der Membran verbliebene Atrazinstoffmenge mit der Elutionslösung (Schritt 3 der SPE) entfernt werden. Eine schnelle und einfache Regenerierung sollte die Membran für die erneute Sorption in der SPE vorbereiten. Dazu wurde wie in Abb. 5.75 gezeigt Methanol verwendet.

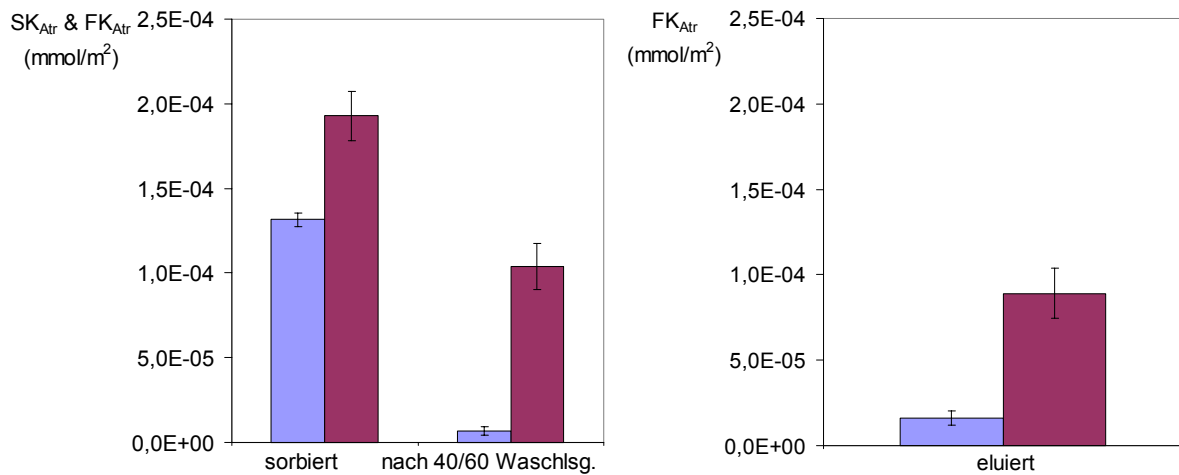


Abb. 5.75: Atrazin-Sorptionskapazität von funktionalisierten hydrophoben PP-Membranen (IA, MBAA, MeOH) nach der Sorption, nach dem Waschvorgang (links) und nach der Elution (rechts). Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin in Wasser (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0) Waschlösung: Acetonitril/Puffer-Gemisch (Acetonitril/0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0; 40/60 v/v). Elutionslösung: Methanol p.a.. • DG(BLANK): $444 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, • DG(MIP): $514 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Die nach dem Waschschrift auf den Membranoberflächen verbleibende Atrazinstoffmenge konnte mit reinem Methanol eluiert werden (Abb. 5.75).

6 Diskussion

6.1 Partikelsynthese

Die Partikelsynthese erfolgte nach dem Fällungspolymerisationsverfahren (s. Kap. 2.2.4). Alle Parameter, die auf die Reproduzierbarkeit der Partikelpräparation und somit auch auf die Porenstruktur (spezifische Oberfläche, Meso-/Mikroporenvolumen) einen Einfluss ausübten (z.B. Ausbeute), wurden unabhängig voneinander betrachtet. Dazu gehörten die Inhibierung der Reaktion durch Sauerstoff, die Geometrie des Reaktionsgefäßes und die Anordnung zur Strahlungsquelle, sowie weitere Randbedingungen bezüglich der Extraktionszeit und der Partikelfraktionierung.

Sauerstoff fungiert bei der radikalischen Polymerisation als Quencher (vgl. Kap. 2.2.4). Dies verursacht im Mittel kürzere Polymerketten. Um eine möglichst große Polymerausbeute und eine Kontrolle der Morphologie durch die Polymerisation zu erhalten, wurde vor dem Beginn der UV-Belichtung für 10 Minuten Argon in die Monomerlösungen geleitet. Die Polymerpartikel, die in Gegenwart des Quenchers (Sauerstoff) präpariert wurden, besaßen einen größeren Mikroporenanteil als die Partikel, die unter einer Schutzgasatmosphäre präpariert wurden.

Als Reaktionsgefäß erwies sich ein mit einem Septum verschlossenes Schraubdeckelglas als bestmögliche Variante für die Polymerisation. Die bevorzugte Variante ist auf optimale Inertbedingungen zurückzuführen, aus der mikroporöse Partikel mit einer größeren spezifischen Oberfläche resultierten (vgl. Kap. 5.2.1).

Im Anschluss an die Partikelpräparation sollten die Partikel (exemplarisch MAA, MBAA, MeOH) in einer Soxhlet-Apparatur mindestens 48 Stunden in Methanol kontinuierlich (ca. 20 mL/g Polymer) extrahiert werden (vgl. Kap. 5.2.2).

Bei längerer Siebzeit wurde eine Zunahme kleinerer Partikelfractionen beobachtet, wobei die Siebgutaufgabe von etwa 60 mg/cm² nicht überschritten werden sollte (vgl. Kap. 5.2.3).

Unter den obigen Randbedingungen erfolgte die Polymerpartikelpräparation. Neben den äußeren Einflüssen ist die Morphologie der Polymerpartikel vom Reaktionsgemisch abhängig. Dazu gehören die Einflüsse der funktionellen Monomere, der Vernetzermomere und der Lösungsmittel. Unter der Annahme, dass der Vernetzeranteil im Polymer der gleiche wie in der Monomermischung ist (was dann gegeben ist, wenn die Reaktionen bis zu sehr hohen

Umsätzen geführt werden), sollte makroskopisch betrachtet das funktionelle Monomer statistisch im Polymer verteilt sein. Das bildet die Basis für die Diskussion eines Einflusses der Monomermischung auf die Porenstruktur.

Die funktionellen Monomere unterscheiden sich in ihrer Reaktivität. Diese ist abhängig von der Molekülgröße und den Substituenten benachbart zur Doppelbindung. Als funktionelle Monomere wurden Itaconsäure und Methacrylsäure gewählt, die molekularen Modellrechnungen zufolge gute Affinitäten gegenüber Atrazin aufwiesen [95]. Die Methacrylsäure ist kleiner als die Itaconsäure. Das Sulfonsäurederivat AMPS besitzt den größten Substituenten in Nachbarschaft zur Doppelbindung. Daher nimmt auch die Reaktivität in der Reihenfolge $MAA > IA > AMPS$ ab. Zusätzlich besitzen die funktionellen Monomere eine unterschiedliche Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Methanol. Unter Berücksichtigung der Löslichkeitsparameter und aus Ergebnissen vorausgegangener Versuche [96] nahm die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln in der Reihenfolge $MAA > IA > AMPS$ ab (vgl. Tab. 6.1).

Unterschiedliche Solvation und Reaktivität der funktionellen Monomere haben Auswirkungen auf die Porenradienverteilungen und auf die spezifische Oberfläche der Polymerpartikel. Mit zunehmender Reaktivität von Monomeren in Bulk-Polymerisationen verschiebt sich die Phasenseparation zu kleineren Reaktionszeiten. Die Arbeitsgruppe von Svec hat gezeigt, dass sich große Agglomerate bilden, die mit den Monomeren gequollen sind. Infolge dieser erhöhten lokalen Monomerkonzentration im Innern der Agglomerate resultiert eine erhöhte Polymerisationsgeschwindigkeit. Aus diesen stark aufgequollenen Partikeln geht eine geringe spezifische Oberfläche hervor [55;57–61]. Eine schlechte Solvation (d.h. geringe Anzahl von einzeln solvatisierten Polymerisationskeimen) ist verbunden mit großen Lücken (Poren) zwischen den Partikelaggregaten und demzufolge mit einer geringen spezifischen Oberfläche. Demgegenüber sind besser solvatisierte Polymerisationskeime zahlreicher, woraus viele kleine Partikel mit kleinen Lücken (Poren) und damit einer großen spezifischen Oberfläche resultieren [56;96].

Auf Basis der obigen Argumentationsansätze bestätigte sich eine Abnahme der spezifischen Oberfläche (bzw. des Mikroporenvolumens) der Polymerpartikel in der Reihenfolge $MAA > IA > AMPS$.

Die vernetzende Polymerisation in Gegenwart eines Templatmoleküls war von der Arbeitsgruppe Piletsky untersucht worden. Sie beobachteten einen größeren Mikroporenanteil bei geprägten als bei nichtgeprägten Polymeren und erklärten dies durch herausgewaschene

Templatmoleküle [97]. Nach den hier durchgeführten Polymerisationen war die spezifische Oberfläche aller MIP-Fractionen kleiner als die der jeweiligen BLANKs. In Gegenwart eines Templatmoleküls könnte eine kinetische Hemmung der Polymerisation auftreten. Eine Vorfixierung des Templatmoleküls durch die funktionellen Monomermoleküle reduziert deren Gehalt an frei beweglichen Molekülen in der Monomerlösung und führt möglicherweise zu einer verlangsamten Copolymerisation, woraus letztendlich Partikel mit größeren Porenradien resultierten (kleiner spezifischer Oberfläche, s. Tab. 5.7 und Tab. 5.8, MAA, BLANK/MIP). Der Einfluss des Templats auf die Morphologie der beiden anderen Copolymere wurde nicht so detailliert betrachtet. Da die Reaktivität von MAA zu AMPS abnimmt, sollte dieser Effekt nicht so einen starken Einfluss haben. Dies bestätigte sich auch in Form kleinerer Differenzen der spezifischen Oberflächen bzw. der Mikroporenvolumen zwischen BLANK- und MIP-Partikeln für IA und AMPS (s. Tab. 5.7 bzw. Tab. 5.8).

Das Vernetzermonomer hat einen deutlicheren Einfluss auf die Partikelmorphologie als die funktionellen Monomere. Sie unterscheiden sich in ihrer Reaktivität und Löslichkeit und sorgen somit auch für unterschiedliche Löslichkeiten der wachsenden Polymerketten sowie andere Morphologien der Partikel. Der hydrophile Vernetzer MBAA ist in polaren Lösungsmitteln wie Methanol besser löslich als EDMA. Da die Phasenseparationszeitpunkte der MBAA-Partikel deutlich kleiner waren (vgl. Abb. 6.1) als bei EDMA-vernetzten Partikeln, wird angenommen, dass MBAA eine größere Reaktivität besitzt.

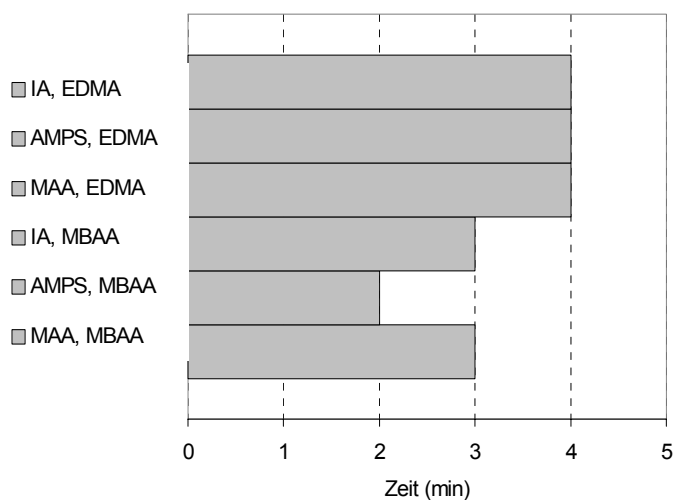


Abb. 6.1: Phasenseparationszeitpunkte in Abhängigkeit von der Polymerzusammensetzung [96].

Die unterschiedliche Löslichkeit der Monomere beeinflusst auch die Quellsfähigkeit der Partikel und damit deren Porenstruktur, die von großer Bedeutung in der Festphasenextraktion ist. Eine typische Charakterisierungsmethode ist die Bestimmung der Quellsfähigkeit von vernetzten Polymeren. Die Triebkraft der Quellung ist das Bestreben sich im Lösungsmittel aufzulösen. MBAA-vernetzte Partikel besitzen mit steigender Lösungsmittelpolarität eine zunehmende Quellsfähigkeit bis zu einem Maximum. In einem deutlich polaren Lösungsmittel wie Wasser geht die Quellsfähigkeit leicht zurück (Abb. 6.2). Beim EDMA-Vernetzer würde sich das Quellmaximum in Richtung unpolarer Lösungsmittel verschieben. Kempe und Mosbach zeigten, dass die geprägten Polymere im gleichen Lösungsmittel präpariert werden sollten, in dem auch die Festphasenextraktion durchgeführt wurde [98]. In beiden Fällen quellen die Partikel im gleichen Maße, d.h. die Morphologie der Partikel und die Zugänglichkeit der Mikroporen sind identisch. Ein Wechsel des Lösungsmittels von der Präparation zur Anwendung in der Festphasenextraktion beeinflusst die Quellsfähigkeit. Quellen die Partikel zu stark, so wird die Struktur der "Imprints" zerstört. Bei zu geringer Quellung sind nicht alle "Imprints" zugänglich, bzw. können Templatmoleküle nicht extrahiert werden.

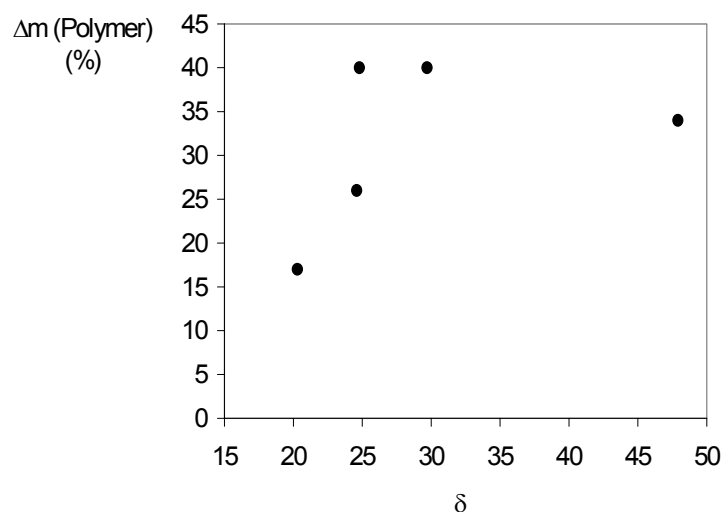


Abb. 6.2: Lösungsmittelaufnahme von Partikeln (IA, MBAA, MeOH, 364 – 268 μm) als Funktion der Lösungsmittelpolarität.

Das Lösungsmittel während der Präparation hat die fundamentalsten Auswirkungen auf die Partikelmorphologie, es wird oft auch als Porogen beschrieben. Während aus einer Präparation in Acetonitril isotrope Partikel hervorgingen [39;96], wurden aus Methanol

Fragmente von Monolithen erhalten. Von diesen Monolithfragmenten wurde eine bestimmte Zusammensetzung (IA, MBAA, MeOH) detaillierter charakterisiert (z.B. die Quellfähigkeit).

Das wesentliche methodische Problem bei der Bestimmung der Quellfähigkeit von Polymerpartikeln resultiert aus der Verwendung relativ großer (und anisotroper) Partikel, so dass die für die Bestimmung des Porenvolumens im gequollenen Zustand notwendige Bestimmung der Volumenzunahme zu ungenau war. Kleinere Partikel weisen geringere Deformation beim Quellen und eine gleichmäßigere Packung auf, so dass aus den gemessenen makroskopischen Volumenänderungen der Packung wirklich auf die mikroskopischen Änderungen der Partikel geschlossen werden kann. Die für die kleinere Partikelfraktion erhaltenen Daten (24 – 63 μm , Tab. 5.12 – Tab. 5.16) bestätigten die obige These.

Das Zwischenkornvolumen war trotz kleiner Partikeldurchmesser relativ groß (vgl. Tab. 5.16), was auf eine schlechte Packung hinwies. Dennoch lagen die Porositäten der Partikel, die sich aus den Quellungsergebnissen berechnen ließen, im erwarteten Bereich von einigen Millilitern pro Gramm [69;99;100].

Die Ausdehnung einzelner Partikel wurde vermessen. Daraus hätten Rückschlüsse auf die Quellung der gesamten Partikelpackung hervorgehen können. Mit zunehmendem Feuchtigkeitsgrad zerfielen jedoch die Agglomerate der Polymerpartikel. Daher lies sich keine einwandfreie Partikelquellung beobachten. Die durchschnittliche Partikelgröße im gequollenen Zustand ließ sich dennoch bestimmen. Sie lag für die BLANK- und MIP-Partikel im unteren Bereich der Fraktion 25 – 45 μm .

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Lösungsmittelaufnahme der Partikel mit der Porenstruktur und diese mit der Reaktivität und der Löslichkeit des funktionellen Monomers (s. Tab. 6.1) korrelierten.

Tab 6.1: *Löslichkeitsparameter unterschiedlicher Lösungsmittel [101].*

	δ	δ_d	δ_p	δ_h
Wasser	47,9	15,5	16,0	42,4
Methanol	29,7	15,1	12,3	22,3
Dimethylformamid	24,8	17,4	13,7	11,3
Acetonitril	24,6	15,3	18,0	6,1
Dichlormethan	20,3	18,2	6,3	6,1

Die Porosität der Polymerpartikel im gequollenen Zustand ließ sich trotz methodischer Schwierigkeiten wegen der anisotropen Form der Partikel quantitativ abschätzen. Die relativ schlechte Packung und die methodischen Probleme waren durch die Partikelgrößenverteilung und deren Makrostruktur bedingt. Letztere bewirkte eine signifikante Volumenquellung und den Verlust der (scheinbaren) Integrität (vgl. Abb. 5.5). Trotzdem konnten mit wohlcharakterisierten Packungen dieser Polymere SPE-Experimente unternommen werden. Deren Ergebnisse werden im Weiteren zusammen mit den Schlussfolgerungen aus der (makro- und mikro-) morphologischen Charakterisierung interpretiert (vgl. Kap. 6.3).

6.2 Dünnschicht-MIP-Synthese

Während der Monomerumsatz bei der Partikelpräparation sehr hoch war, wurden Membranen bei kleinen Monomerumsätzen funktionalisiert. Die Photoinitiation der Dünnschicht-MIP-Synthese erfolgte mit dem gleichen Photoinitiator wie die Präparation der Partikel.

Mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen auf der äußeren Membranoberfläche ließen sich die Auswirkungen der Membranfunktionalisierung beobachten. Mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad sollte der Kontaktwinkel infolge zunehmender Hydrophilierung der Membranoberfläche durch die Funktionalschicht abnehmen. Die Kontaktwinkel nahmen jedoch mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad nur geringfügig ab. Eine vollständige Hydrophilierung durch die Funktionalschicht sollte zu weitaus kleineren Kontaktwinkeln führen. Die ermittelten Kontaktwinkeldaten suggerierten eine stets hydrophobe äußere Membranoberfläche. Dies kann durch die poröse Struktur der Membran (Grenzfläche Wasser/Membran/Luft) verursacht oder ein Indiz für eine nicht vollständige Maskierung der äußeren Membranoberfläche sein. Daher wiesen die Messergebnisse darauf hin, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen die Beschichtung effektiver in den Poren als an der äußeren Oberfläche stattfand. Die Verankerung der Funktionalschicht erfolgte daher über eine Durchdringungen der Porenstruktur (d.h. kein “grafting from”).

Die Messungen zeigten, dass mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad die Kontaktwinkel abnahmen (Abb. 5.29). Die Membranseite, die der UV-Quelle zugewandt war, wies einen

tendenziell geringeren Kontaktwinkel auf als die Membranunterseite. Dies war ein Indiz für eine bevorzugte Funktionalisierung auf der UV-Quelle zugewandten Membranseite, infolge einer höheren Strahlungsintensität. Eine solche ungleichmäßige Funktionalisierung wurde in den REM-Aufnahmen aber nicht erkannt (Abb. 5.23).

Im untersuchten Bereich korrelierte der Funktionalisierungsgrad mit dem Photoiniatorumsatz. Der Funktionalisierungsgrad und damit die Schichtdicke der Funktionalschicht konnte durch die UV-Belichtungszeit eingestellt werden (Abb. 6.3).

Die Parameter, die Einfluss auf die Membranfunktionalisierung haben, sind der Photoiniator und dessen Zerfallsmechanismus und -geschwindigkeit, die (lokale) Photoiniatorkonzentration, die Reaktivitäten der funktionellen Monomere und der Vernetzermomere, die Art des Lösungsmittels und die Membranmatrix.

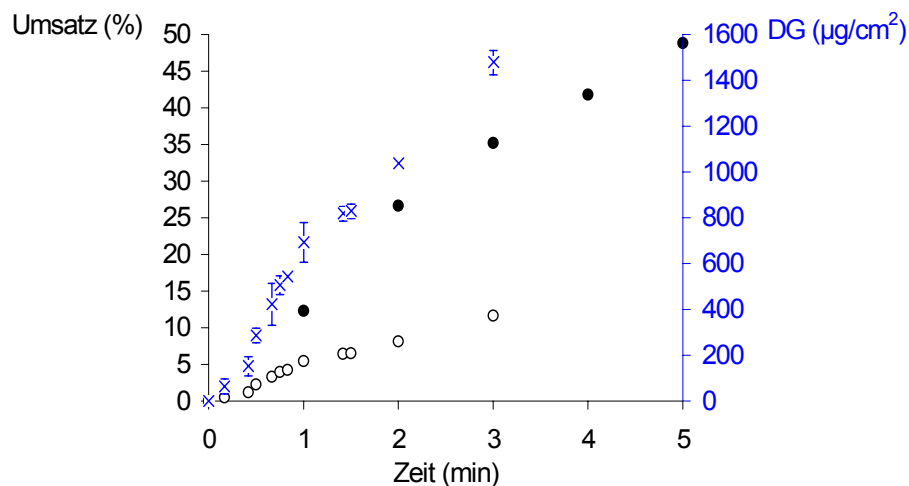


Abb. 6.3: ● Umsatz des Photoiniators, ○ Polymerausbeute und x Funktionalisierungsgrad in Abhängigkeit der Belichtungszeit.

Photoiniator

Aus der Literatur war bekannt, dass durch den Wechsel des Photoiniators mit erheblichen Auswirkungen der Funktionalschichteigenschaften zu rechnen war [78]. Die mit Benzophenon initiierten Funktionalschichten waren kovalent mit der Membranoberfläche verbunden. Mit Benzoinethylether initiierte Funktionalschichten fanden vor allem durch ihre vernetzte Struktur in den Membranporen halt. Für unterschiedliche Photoiniatoren mit unterschiedlichen Initiierungseffizienzen (d.h. Radikalausbeuten und Struktur der Starterradikale) werden generell verschiedene Reaktionszeiten benötigt. Die Quantenausbeute

von Benzoinethylether in Lösung betrug 0,5 [78], die von Benzophenon in verschiedenen Polymeren lag zwischen 0,2 und 0,8 und für eine Reaktion an der Phasengrenze Polymer/Lösung sollte der Wert deutlich niedriger sein [102]. Die Initiierungseffizienz von Benzophenon war also kleiner als von Benzoinethylether. Während beim Zerfall eines Benzophenonmoleküls nur ein Radikal an der Membranoberfläche erzeugt wird, ist nach dem Zerfall eines Benzoinethylethermoleküls die doppelte Anzahl von Radikalen (wenn auch mit unterschiedlicher Reaktivität) in der Nähe der Oberfläche vorhanden (Abb. 6.4).

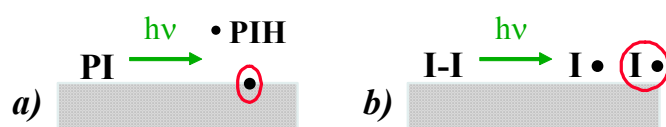


Abb. 6.4: Gegenüberstellung der a) Benzophenon- und b) Benzoinethylether-Initiierung auf Membranen.

Die Verwendung von Benzophenon an Stelle von Benzoinethylether vervierfachte die Reaktionszeit zum Erreichen einer identischen Funktionalschichtdicke (s. Abb. 6.5). Als Ursache gilt der Mechanismus der Initiierung. Die Anzahl der Initiatorradikale ist proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit (s.o.). Die Auswirkungen der unterschiedlichen Initiierungen auf das Verhalten der Funktionalschichten in der Festphasenextraktion wurden durch Atrazin-Sorptionsmessungen beobachtet. Die Sorptionskapazität blieb unbeeinflusst von der Initiierung. Aber mit Benzophenon initiierte geprägte und nichtgeprägte Funktionalschichten zeigten im Gegensatz zu Benzoinethylether initiierten Funktionalschichten in Sorptionsmessungen keine MIP-Spezifität (vgl. Abb. 5.10 und Abb. 5.72). Damit bestätigten sich die Vorhersagen von Kochkodan et al. [78]. Es verlangt eine individuelle Optimierung der verschiedenen Reaktionssysteme für deren Anwendung in der Festphasenextraktion.

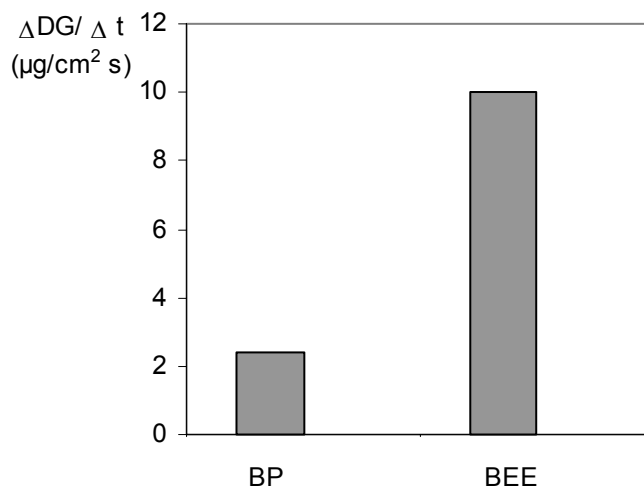


Abb. 6.5: Funktionalisierungsgeschwindigkeiten bis zum $DG = 500 \mu g / cm^2$ auf hydrophoben PP-Membranen aus identischen Reaktionsmischungen (IA, MBAA, MeOH) mit verschiedenen Photoinitiatoren). Links: Benzophenon, rechts: Benzoinethylether.

Photoinitiatorkonzentration

Die mit Benzoinethylether initiierten Funktionalschichten wurden weiteren Optimierungen und detaillierten Charakterisierungen unterzogen. Die Polymerisation sollte in der Nähe der Membranoberfläche stattfinden, weil sich auf diese Weise das Polymer durch die vernetzende Reaktion am effizientesten in der Porenstruktur der Membran verhakte. Ein Ausfällen des Polymers aus der Bulk-Phase der Monomerlösung und Ablagern auf der äußeren Oberfläche sollte somit vermieden werden. Daher sollte auch die Photoinitiatorkonzentration in der Nähe der Membranoberfläche sehr hoch sein (Abb. 6.6). Ein großer Konzentrationsgradient bezogen auf den Photoinitiator zwischen der Membranoberfläche und Monomerlösung fördert die Rückdiffusion in die Monomerlösung und reduziert die Möglichkeit der oberflächennahen Polymerisation.

Bei einem hohen Konzentrationsgefälle zwischen Membranoberfläche und der Monomerlösung war der Photoinitiatorgehalt in der Bulk-Phase der Monomerlösung nur geringfügig größer als bei kleinerem Konzentrationsgradienten. Der Einfluss des Basismaterials (hydrophil/hydrophob) zeigte auch keine signifikante Auswirkung auf die Photoinitiator-desorption. In allen Fällen betrug der Photoinitiatorgehalt in den Membranporen nach vier Minuten noch etwa 70 – 80% (Tab. 5.19, Abb. 5.7 und Abb. 5.8). Daher war eine Voraussetzung für die Präparation von Dünnschicht-MIPs, nämlich die Polymerisation in der Nähe der Oberfläche auch ohne Zusatz von Photoinitiator in der Monomerlösung,

gewährleistet. Außerdem würde der zusätzliche Photoinitiatorgehalt in der Monomerlösung die Reaktion in der Bulk-Phase der Lösung initiieren und Photonen auf dem Weg durch die Lösung zur Membranoberfläche absorbieren. Somit wurde eine Polymerisation in der Bulk-Phase der Monomerlösung und deren Photonenabsorption so weit als möglich vermieden. Zusätzlich war die Photoinitiatorkonzentration in den Membranporen nach recht großer Verweilzeit im Vergleich zur Reaktionszeit (1 min \rightarrow 30 min) in der Monomerlösung noch sehr hoch. So führte eine große Verweilzeit der mit Photoinitiator beschichteten Membran in der Monomerlösung zu einer Abnahme des Funktionalisierungsgrades von etwa 8% (s. Tab. 5.20).

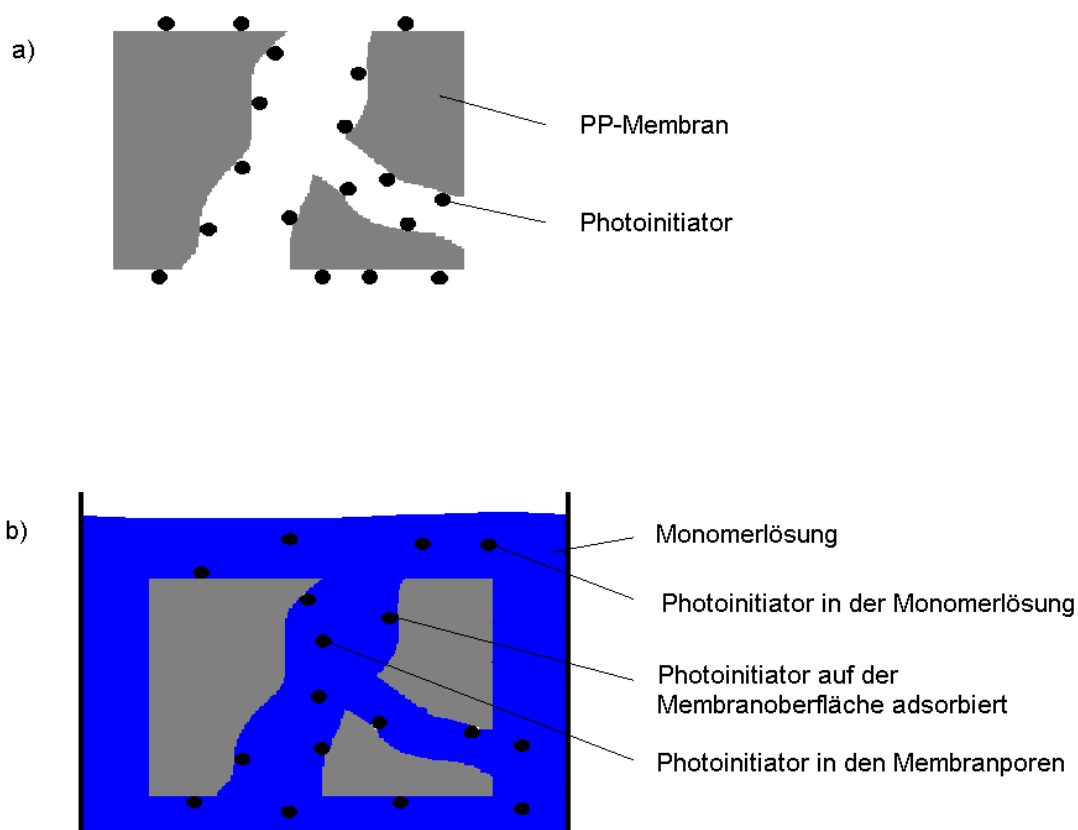


Abb. 6.6: a) Auf der trockenen Membran adsorbierter Photoinitiator. b) In die Monomerlösung und Membranporen freigesetzter Photoinitiator.

Funktionelle Monomere

Zusätzliche Auswirkungen auf die Funktionalschichtpräparation hat die Variation des funktionellen Monomers. Wie schon im Kap. 6.1 diskutiert, nahmen die Reaktivitäten und die Löslichkeiten in Methanol in der Reihenfolge MAA > IA > AMPS ab. Dieses Verhalten sollte tendenziell auch bei der Dünnschicht Präparation, die bei viel geringeren Monomerumsätzen

abgebrochen wurde, zu beobachten sein. Unter diesen Voraussetzungen sollten verschiedene Reaktionszeiten für ähnliche Funktionalisierungsgrade resultieren. Unabhängig vom funktionellen Monomer wurde erst nach einer anfänglichen Inhibierungsphase von wenigen Sekunden eine Funktionalisierung gravimetrisch (Funktionalisierungsgrad; DG ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)) festgestellt. Das kann damit erklärt werden, dass die Monomerlösungen nicht mit Argon vorbehandelt wurden. Der Funktionalisierungsgrad wuchs danach proportional zur Belichtungszeit. In Abhängigkeit der Monomerreaktivität und Copolymerlöslichkeit stieg der Funktionalisierungsgrad nach verschiedenen Belichtungszeiten (in der Reihenfolge MAA, IA > AMPS), bevor er in Plateauwerte überging. In dieser zeitlichen Reihenfolge wurde auch eine mittlere Funktionalschichtdicke von etwa 7 nm (DG: $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ auf hydrophoben Membranen, $20 \text{ m}^2/\text{g}$; $\rho_{\text{Funktionalschicht}} \sim 1,2 \text{ g}/\text{cm}^3$) erhalten. Die notwendige Reaktionszeit vervierfachte sich für die Membranfunktionalisierung beim Wechsel des funktionellen Monomers von AMPS zu MAA oder IA (vgl. Abb. 5.14 – Abb. 5.16, Tab. 6.2). Ein Reaktivitätseinfluss, verursacht durch den Zusatz des Templatmoleküls, konnte unter Berücksichtigung der Fehlertoleranzen nicht beobachtet werden. Die für einen gewünschten Funktionalisierungsgrad einzustellende Reaktionszeit wurde stark von der Löslichkeit des Copolymers (bzw. des funktionellen Monomers) bestimmt.

Ein BLANK/MIP Unterschied bezüglich der Funktionalisierungskinetik (Reaktionsgeschwindigkeit der Membranfunktionalisierung) wurde auch in den Funktionalisierungsgrad-Zeit Diagrammen nicht beobachtet.

Tab 6.2: Gegenüberstellung der Trübungszeitpunkte aus der Polymerpartikelpräparation und Funktionalschichtpräparation in Abhängigkeit der funktionellen Monomere (MAA, IA oder AMPS, MBAA, MeOH).

t (Polymerpartikel) [96]		t (Funktionalschicht) für DG: $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$
MAA	~ 180 s	~ 40 s
IA	~ 180 s	~ 40 s
AMPS	~ 120 s	~ 10 s

Von großem Interesse war der tatsächliche Gehalt des funktionellen Monomers in der Funktionalschicht. Die für die starken Wechselwirkungen zum Templat notwendigen Stellen (Carboxylgruppen der funktionellen Monomere) wurden mit zwei unterschiedlichen

Methoden quantifiziert. Die photometrische Methode mit dem kationischen Farbstoff erfasste weniger als 1% der Carboxylgruppen, die titrimetrisch quantifiziert wurden (vgl. Tab. 5.21 und Tab. 5.22). Nicht alle Carboxylgruppen waren offensichtlich für die Thioninmoleküle zugänglich. Zu dicht aneinander liegende Säuregruppen führten u.U. zur sterischen Hinderung der Farbstoffmoleküle. Ob die statistisch verteilten Carboxylgruppen (BLANK) häufiger im Copolymer eingebaut wurden als die in Gegenwart des Templatmoleküls (MIP) vororientierten funktionellen Monomere, lies sich auch mit Hilfe der titrimetrischen Messung nicht klären. Es war keine eindeutige Tendenz aus den verschiedenen Ergebnissen zu erkennen (Tab. 5.21, Tab. 5.22, Abb. 6.7). Durch eine Verbesserung der Messgenauigkeit (z.B. größere Membranproben) könnten signifikante Unterschiede herausgearbeitet werden. Wie zu erwarten, stieg mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad die Carboxylstoffmenge proportional an (vgl. Abb. 6.7).

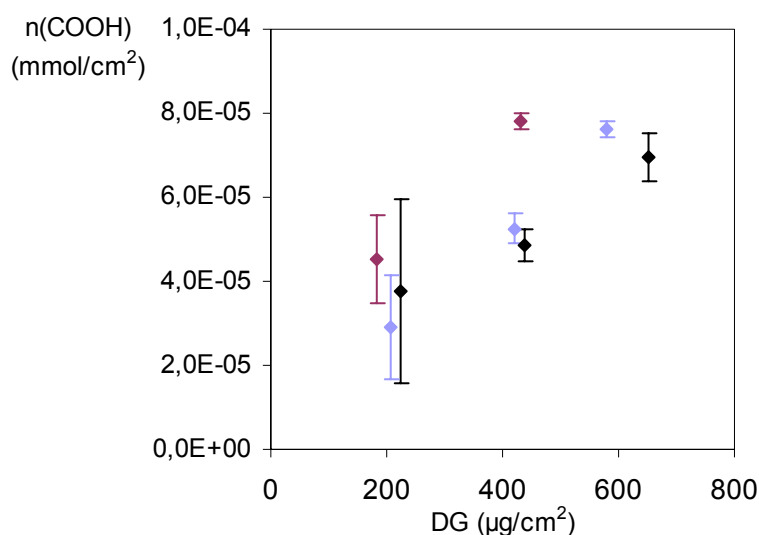


Abb. 6.7: Stoffmenge der Carboxylgruppen in der Polymerschicht auf hydrophilen Membranoberflächen in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades.
 • AMPS, MBAA, MeOH, • (BLANK) MAA, MBAA, MeOH, • (MIP) MAA, MBAA, MeOH.

Vernetzermomere

Wie auch schon bei der Polymerpartikelpräparation sollten die Auswirkungen durch die Variation des Vernetzermomere auf die Funktionalschichtpräparation deutlicher sein (vgl. Kap. 6.1, S.146). Wegen ihres Überschusses in der Monomerlösung sollten sich ihre unterschiedlichen Reaktivitäten stärker auswirken und ihr Einfluss auf die Löslichkeit des

Copolymers größer sein als die Variation der funktionellen Monomere. Als Folge der verschiedenen Löslichkeiten und somit der unterschiedlichen Quellungen könnten weiterhin veränderte Permeabilitäten resultieren, die wiederum auch aus anwendungstechnischer Sicht für die Festphasenextraktion von Bedeutung wären.

Die beiden Vernetzermomere unterschieden sich deutlich durch die Zeitpunkte, an denen eine definierte Funktionalschichtdicke beobachtet wurde. Durch den Wechsel des Vernetzermomere von MBAA zu EDMA verschoben sich die Belichtungszeiten für eine etwa 7 nm dicke Funktionalschicht aus dem Sekunden- in den Minutenbereich (Abb. 6.8). Dies könnte an der vermutlich kleineren Polymerisationsgeschwindigkeit von EDMA liegen (vgl. Kap. 6.1, S.146). Daher vergrößerten sich die Reaktionszeiten bis zur Phasenseparation.

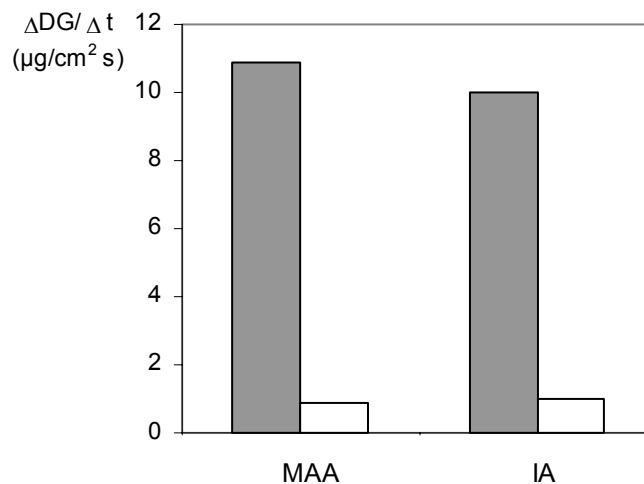


Abb. 6.8: Funktionalisierungsgeschwindigkeiten bis zum $DG = 500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ auf hydrophoben PP-Membranen aus Reaktionsmischungen verschiedener Zusammensetzungen (MeOH), • MBAA, ○ EDMA.

Zu den weiteren Charakterisierungen der Kompositmembranen gehörten die Permeabilitätsmessungen in Abhängigkeit der funktionellen Monomere und der Vernetzermomere in den Funktionalschichten. Unter der Annahme, einer auf der Membranoberfläche homogen verteilten Funktionalschicht, ist die Schichtdicke bei gleichem Funktionalisierungsgrad identisch. Somit sollte mit zunehmender Quellung der Funktionalschicht in Abhängigkeit seiner Löslichkeit im strömenden Medium die Permeabilität sinken. Der Grad der Abnahme ist von der Quellung der Funktionalschicht

abhängig. Je größer der Permeabilitätsverlust mit zunehmender Funktionalschichtdicke ist, desto größer ist deren Quellung.

Der Austausch des Vernetzermomomers (MBAA \rightarrow EDMA) führte zu einer Funktionalschicht mit geringerer Quellfähigkeit im strömenden Medium (Wasser), was sich durch höhere Permeabilitäten bei gleichem Funktionalisierungsgrad (Schichtdicke) bemerkbar machte (Abb. 5.30 und Abb. 5.31). EDMA ist hydrophober als MBAA und daher schlechter löslich in Wasser, was zu einer geringeren Quellfähigkeit führte und somit höhere Permeabilitäten als beim hydrophileren MBAA mit vergleichbarem Funktionalisierungsgrad mit sich brachte.

Zusätzlich wurde davon ausgegangen, wie schon in der Diskussion der Polymerpartikelpräparation erwähnt, dass EDMA-vernetzte Partikel eine andere Morphologie als Partikel mit dem MBAA-Vernetzer besaßen (vgl. Kap. 6.1, S.147). Dies galt insbesondere für EDMA-Partikel aus Acetonitril [39]. Hier ließen sich in den REM-Aufnahmen nur an vereinzelten Stellen in der Membranporenstruktur Polymerpartikel erkennen (s.u.). Aus den Zahlen der Tab. 6.2 kann abgeleitet werden, dass bei den Dünnschichtpräparationen aus Methanol die Tendenz zur Partikelbildung gering war, wenn die Bedingungen nahe der Oberfläche nicht zu stark von denen im Volumen der Lösung abwichen.

Lösungsmittel

Das Lösungsmittel, in dem die Präparation stattfand, beeinflusst im Allgemeinen das Kettenwachstum und die Löslichkeit des Copolymers. Der Wechsel des Lösungsmittels von Methanol zu Acetonitril bewirkte keine signifikante Verschiebung der notwendigen Reaktionszeit für einen definierten Funktionalisierungsgrad (vgl. IA, EDMA, Abb. 5.17 und Abb. 5.19, Abb. 6.9). Sie blieb für einen Funktionalisierungsgrad von $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ bei etwa 10 Minuten.

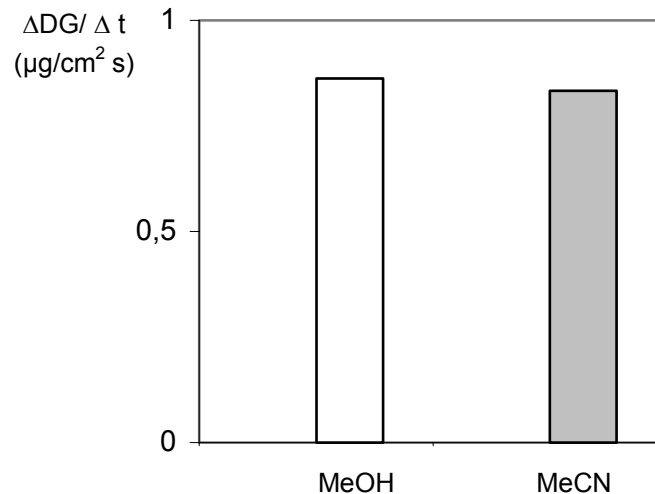


Abb. 6.9: Funktionalisierungsgeschwindigkeiten bis zum $DG = 500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ auf hydrophoben PP-Membranen aus Reaktionsmischungen (IA, EDMA) mit unterschiedlichem Lösungsmittel.

Aus den REM-Aufnahmen war, im Gegensatz zu den in Methanol funktionalisierten Membranen, deutlich die Anwesenheit eines funktionellen Polymers in der Makroporenstruktur der Membran zu erkennen. Vermutet wurden hier sphärische Mikropartikel, die sich in den Poren der Membran ablagern. Aus den BET-Messungen (vgl. Abb. 5.27 und Abb. 5.28) ließen sich jedoch keine deutlichen Unterschiede zwischen den Funktionalschichten aus unterschiedlichen Lösungsmitteln erkennen. Die Charakterisierung des Strömungsprofils (Kap. 5.4.4) sollte näheren Aufschluss über möglicherweise blockierte Poren (Rückvermischung) geben.

Membranmatrix

Der Austausch einer hydrophoben gegen eine hydrophile Membranmatrix verursachte unterschiedliche Affinitäten zur Funktionalschicht. So sollte eine hydrophile Funktionalschicht homogener auf einer hydrophilen Membranmatrix verteilt sein. Diese homogene Verteilung führt dazu, dass die gesamte Membranoberfläche im gleichen Maße genutzt wird. Daraus resultieren dann erhöhte Kapazitäten, MIP-Spezifitäten und -Selektivitäten.

Die unfunktionalisierte hydrophobe PP-Membran unterschied sich deutlich von der hydrophilen Membran. Die spezifische Oberfläche der hydrophilen PP-Membran war etwa halb so groß wie die der hydrophoben Membran. Damit halbierte sich auch die Phasengrenze,

an der die Polymerisation stattfand. Deutlichere Informationen über die Porenradienverteilungen ließen sich aus den BET-Messungen (Kap. 5.3.4) entnehmen. Grundlegend war das Porenvolumen über den gesamten Porenradienbereich der hydrophoben Membran, unter der Annahme einer ähnlichen Porenmorphologie, größer als das der hydrophilen Membran. Dies wurde durch die Hydrophilierung (Aufbringung einer Polyacrylatschicht auf die innere Oberfläche der Membran) verursacht. In diese (hydrophile) Polyacrylatschicht wurde das vernetzte Copolymer, die Funktionalschicht, eingebettet.

Die Masse des adsorbierten Photoinitiators bezogen auf die äußere Oberfläche der hydrophilen Membranen war ein wenig geringer als auf den hydrophoben Membranen. Ein Funktionalisierungsgrad von $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ auf hydrophoben Membranen geht mit einer durchschnittlichen Schichtdicke von etwa 7 nm einher. Eine Funktionalschichtdicke (IA, MBAA, MeOH, $\rho_{\text{Funktionalschicht}} \sim 1,2 \text{ g}/\text{cm}^3$) von 7 nm korrelierte auf hydrophilen Membranen mit einem Funktionalisierungsgrad von etwa $210 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Dieser wurde nach der gleichen Zeit wie ein DG von ca. $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ auf hydrophoben Membranen erreicht (Abb. 6.10).

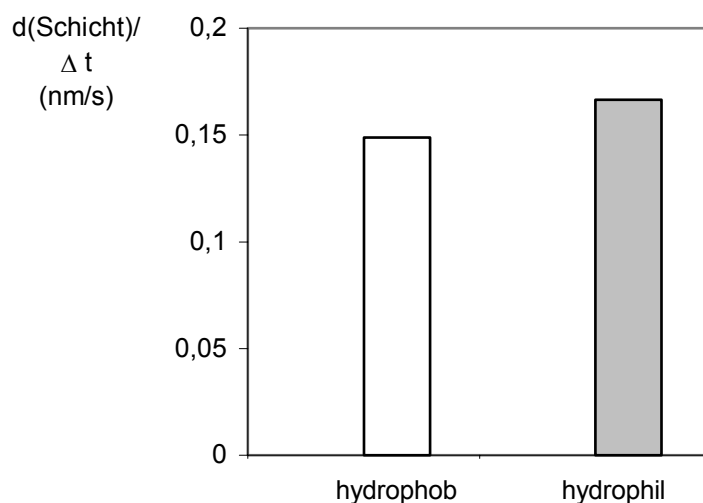


Abb. 6.10: Funktionalisierungsgeschwindigkeiten bis zur Funktionalschichtdicke von 7 nm auf hydrophoben und hydrophilen PP-Membranen. Reaktionsmischung IA, MBAA, MeOH.

Eine mittlere Funktionalschichtdicke von 7 nm ist nahe an der Grenze, wo die Membran möglicherweise nicht mehr homogen beschichtet war. Diese mikroskopische Inhomogenität könnte durch die Polymerisationsreaktionsbedingungen und Mechanismen begünstigt werden. Im anfänglichen Stadium der Polymerisation scheiden sich nanometergroße primäre Polymeraggregate an vereinzelt Stellen auf der Membran ab. Der Einfluss der

Membranmatrix war somit für die Funktionalisierungskinetik nicht von besonderer Bedeutung. REM-Aufnahmen zeigten deutlich die Anwesenheit der Funktionalschicht in der Makroporenstruktur der hydrophilen Membran (Abb. 5.22). Im Porennetzwerk der hydrophoben Membranen (Präparation aus Methanol) ließ sich die Anwesenheit eines funktionellen Polymers kaum erkennen. Die anwendungstechnischen Vorteile von hydrophilierten PP-Membranen zeigten zunächst Untersuchungen zur Permeabilität. Sie besaßen eine höhere (Wasser-) Permeabilität ($L_p(-phil)$: $\sim 15000 \text{ L/m}^2 \text{ h bar}$) als vergleichbare hydrophobe Kompositmembranen ($L_p(-phob)$: $\sim 11000 \text{ L/m}^2 \text{ h bar}$). Vermutlich lag dies an der besseren Benetzbarkeit der hydrophilen Membranen, an einer veränderten Wasserstruktur in der Grenzschicht, die die lokale Viskosität herabsetzte oder an der geringeren Schichtdicke der Membran (vgl. Tab. 5.18). Diskussionen über die wichtigen Parameter der Festphasenextraktion wie Kapazitäten, MIP-Spezifitäten und -Selektivitäten erfolgen im Kap. 6.4.

Jedoch ging nach analoger Funktionalisierung die Permeabilität der hydrophilen Membran, im Gegensatz zur hydrophoben, gegen null (vgl. Abb. 5.30 und Abb. 5.32). Dies konnte durch die REM-Daten (vgl. Abb. 5.22 und Abb. 5.23) erklärt werden. Wegen größerer Agglomerate in der Membran war die Tendenz zur Verblockung von Poren wesentlich größer als bei der hydrophoben Membran. Ob die Ursache dafür die höhere Beladung pro spezifischer Oberfläche mit Photoinitiator war (hydrophil: $16,5 \text{ mg/m}^2$, hydrophob: $10,3 \text{ mg/m}^2$) oder ob die Polymerisation in der hydrophilen Polyacrylschicht zu lokalen Heterogenitäten führte, konnte anhand der vorliegenden Daten nicht entschieden werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Membranen mit Benzoinethylether vorbeschichtet und anschließend in der initiatorfreien Monomerlösung funktionalisiert wurden. Als exemplarische Kompositmembran wurde die Funktionalschicht Poly-(IA-co-MBAA) in Methanol auf einer hydrophoben PP-Membran gewählt und weiteren Charakterisierungen unterzogen. Diese Präparationsmethodik von Dünnschicht-MIPs (s. Abb. 5.6) sollte eine reproduzierbare Anwendung in der Festphasenextraktion gewährleisten. Ein gewünschter Funktionalisierungsgrad ließ sich mit einer Abweichung von 6% einstellen. Die Sorptionskapazitäten schwankten dabei um etwa 10% (Abb. 5.13).

6.3 Evaluierung der Festphasenextraktion

Für die Festphasenextraktionsversuche mit Membranen wurden diese in ein Filterhaltermodul eingelegt (s. Abb. 9.3). Unter Zuhilfenahme eines PE-Spacers in allen Versuchen, der für eine homogene Strömungsverteilung über den Membranquerschnitt sorgte, wurden Messergebnisse mit einer durchschnittlichen Reproduzierbarkeit von 90% erhalten.

Durchbruchskurven mit Membranen in der HPLC

In der Arbeitsgruppe Piletsky wurde demonstriert, wie die Adsorptionskapazität von MIP-Membranen anhand von Durchbruchskurven in einem HPLC System bestimmt werden kann [103]. Sie verwendeten ein HPLC System mit einer RP C 18-Vorsäule, auf welche die Membranen platziert wurden. Die Sorptionskapazität betrug etwa 36 mmol/m². Im Vergleich dazu wurden in dieser Arbeit maximale Atrazin-Sorptionskapazitäten von etwa 3·10⁻⁴ mmol/m² erreicht. Möglicherweise sorbierte jedoch das C 18 Material in der Vorsäule zusätzlich zur Membran, was eine erhöhte Sorptionskapazität der Membran suggerierte.

Aus diesem Grund wurde hier ein “inline Filter“ als Membranhalter verwendet. Es wurden zwei unterschiedliche Analyten verwendet: Atrazin und Aceton. Die Atrazin-Durchbruchskurven sollten Aufschluss über die Bindungskapazitäten und die Kinetik der Sorption in unterschiedlich funktionalisierten Kompositmembranen bringen. Mit den Aceton-Verweilzeitkurven sollten Aussagen über das Strömungsverhalten durch die Membranporen gewonnen werden. Die analytischen Parameter waren dabei die Bodensteinzahl und die axiale Dispersion, sowie die Werte für den t/τ -Quotienten als Funktion unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeiten. Auffällige Totzonen oder Kurzflüsse sollten sich durch Vorpeaks oder stark verschobene t/τ -Quotienten bemerkbar machen. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten wurden eine geringe axiale Dispersion und demzufolge große Bodensteinzahlen erwartet.

Den Durchbruchskurven mit Atrazin als Analyten (Abb. 5.41 und Abb. 5.42) war zu entnehmen, dass die funktionalisierte Membran wie erwartet mehr Atrazin sorbierte als die unfunktionalisierte (vgl. Kap. 5.4.4 und Kap. 5.4.5). Beim BLANK/MIP-Vergleich bestätigten sich jedoch nicht die gefundenen Resultate der Festphasenextraktionen. Die MIP-Membran sorbierte weniger als die BLANK-Membran. Kompositmembranen, die aus

unterschiedlichen Lösungsmitteln präpariert wurden, zeigten einen völlig verschiedenen Kurvenverlauf. Da aber die Ergebnisse nicht auf eine Reproduzierbarkeit getestet wurden, sind die obigen Schlussfolgerungen auch nur tendenzielle Erkenntnisse. Möglicherweise wurden die verschiedenen Membranen unterschiedlich durchströmt. Dafür wurden Verweilzeitmessungen mit Aceton als Analyten durchgeführt.

Der "inline Filter" sollte nach Herstellerangaben keine Peakdispersion verursachen. Dennoch war ein asymptotisches Verhalten der Durchbruchskurve mit "inline Filter" zu beobachten (Abb. 5.39). Nach Einbau einer hydrophoben Membran in den "inline Filter" war der asymptotische Kurvenverlauf verschwunden, was auf eine Reduzierung eines möglicherweise vorhandenen Totvolumens hindeutete.

Bei der kleineren Strömungsgeschwindigkeit ergaben sich kleinere axiale Dispersionen. Zu erwarten war ein umgekehrtes Verhalten. Generell lässt sich zu der Auswertung sagen, dass die experimentellen Daten durch theoretische Kurven mittels Parameteroptimierung graphisch angepasst wurden. Es wurde der obere und untere Teil der Durchbruchskurve graphisch angepasst. Aus denen jeweiligen Bodensteinzahlen errechnete sich dann ein Mittelwert, aus welchem mit dem berechneten Kapillarvolumen der HPLC die axiale Dispersion erhalten wurde. Das Volumen der gesamten HPLC Kapillaren berechnete sich zu 1,5 mL. Das Porenvolumen der hydrophoben PP-Membran betrug $8,3 \cdot 10^{-4}$ mL. Aus diesem Größenverhältnis lies sich erkennen, dass sich die Verwendung der HPLC für die Bestimmung des Strömungsverlaufes innerhalb der Membran nicht eignete. Somit waren die axialen Diffusionskoeffizienten und die Bodensteinzahlen lediglich als für das Gesamtsystem charakteristische Daten zu betrachten.

Deshalb war es auch nicht möglich, ein unterschiedliches Strömungsverhalten zweier Kompositmembranen mit unterschiedlichen Funktionalschichtmorphologien (IA, MBAA, MeOH: Schicht und IA, EDMA, MeCN: Partikel) zu identifizieren (Tab. 5.34, Abb. 5.40, Kap. 6.2, S. 155ff).

6.4 Verteilung der Triazinherbizide zwischen flüssiger und fester Phase

Herbizide haben aufgrund ihrer unterschiedlichen Struktur verschiedene Eigenschaften. Dazu gehören z.B. die Wasserlöslichkeit, der pK_S -Wert und die Verteilungskoeffizienten in organischer oder wässriger Phase. Aus diesen Eigenschaften resultieren auch unterschiedliche Affinitäten zu festen stationären Phasen. Eine Beurteilung des hydrophoben Charakters unterschiedlicher Herbizide mit Hilfe eines chromatographischen Verfahrens wurde schon in der Literatur erwähnt [89;104].

Die drei verwendeten Herbizide (Atrazin, Simazin und Desmestryn; Abb. 6.11) gehören zur Gruppe der Triazinherbizide. Der größte strukturelle Unterschied besteht zwischen Atrazin und Desmetryn. Das Chloratom am Triazinring des Atrazins ist durch eine Thiomethylgruppe ausgetauscht. Atrazin und Simazin sind sich strukturell sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich lediglich durch eine Methylgruppe an der Seitenkette des Triazinrings.

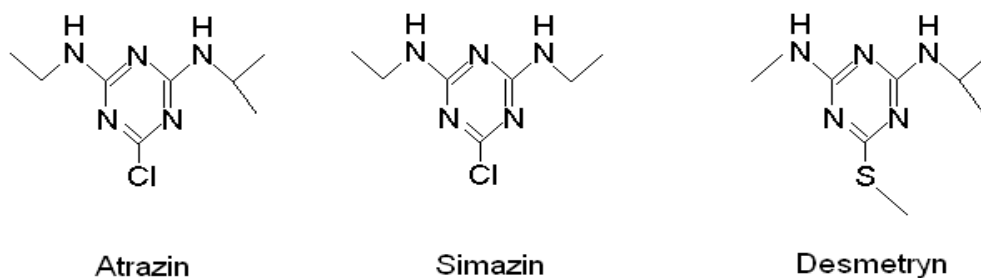


Abb. 6.11: Strukturformeln verschiedener Triazinherbizide.

In ihren chemischen Eigenschaften unterscheiden sie sich jedoch sehr stark (Tab. 6.3). Die Wasserlöslichkeit nimmt in der Reihenfolge Desmetryn > Atrazin > Simazin ab. Die pK_S -Werte von Atrazin und Simazin sind sehr ähnlich und niedriger als die von Desmetryn. Die Oktan/Wasser-Verteilungskoeffizienten und damit die Hydrophobie nehmen in der Reihenfolge Atrazin > Desmetryn > Simazin ab. In dieser Reihenfolge sollten auch die Affinitäten zur hydrophoben C 18-Phase in der HPLC zu beobachten sein. Jedoch korrelierten die Oktan/Wasser-Verteilungskoeffizienten nicht mit der Wasserlöslichkeit. Dies könnte bedeuten, dass das Kristallgitter des Simazins die größte Gitterenergie der drei Herbizide besitzt.

Tab. 6.3: Chemische Eigenschaften der Herbizide [105].

Herbizid	Löslichkeit in H ₂ O (mg/L)	pK _s	lgK _{ow}
Atrazin	34,7 (26°C)	1,7	2,61
Desmetryn	580 (20°C)	4	2,38
Simazin	6,2 (22°C)	1,62	2,18

Die Herbizidaffinität zur festen Phase wird durch die Kapazitätsfaktoren beschrieben. Dabei waren Affinitäten und Kapazitätsfaktoren zueinander proportional. Die Effizienz der Herbizidtrennung durch den Eluenten beschreiben die Trennfaktoren. Je größer die Trennfaktoren, desto größer ist die Trennleistung.

Die Kapazitätsfaktoren im Methanol/Puffer-Gemisch nahmen in der Reihenfolge Atrazin > Desmetryn > Simazin ab. Diese Tendenz korrelierte mit dem hydrophoben Charakter der Herbizide, was durch die Oktan/Wasser-Verteilungskoeffizienten bestätigt wurde. Die Abnahme des hydrophoben Charakters wird auf die Abwesenheit einer Methylgruppe an der Seitenkette des Triazinrings zurückgeführt.

Weitere Faktoren, die die Wechselwirkungen zwischen Herbizid und der stationären Phase (C 18-Kieselgel) beeinflussten, waren die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Eluenten. Die beiden Eluenten bestanden aus einer organischen und einer wässrigen Phase, die einen Puffer enthielt und auf einen pH-Wert von 3,0 eingestellt war. Die Bestandteile der organischen Phase wurden variiert. Es waren Methanol oder Acetonitril. Sie unterschieden sich in ihrer Polarität und vor allem in ihrer Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

Der Unterschied zwischen Atrazin und Simazin lässt sich auf die zusätzliche Methylgruppe zurückführen (Atrazin ist hydrophober als Simazin), ansonsten reagieren die beiden (in der Reststruktur identischen) Moleküle völlig analog auf den Übergang von einem protischen (weniger polaren) zu einem aprotischen (polareren) Lösungsmittel. Das in seiner Reststruktur unterschiedliche Desmetryn ordnet sich in Bezug auf die Hydrophobie gemäß dem lgK_{ow}-Wert (Verteilung zwischen unpolar/aprotisch und polar/protisch) zwischen die beiden anderen Substanzen ein, wobei eine gute Korrelation aber nur mit Methanol (polar/protisch) als mobile Phase erhalten wurde (Abb. 6.12). Andererseits ist für die Verteilung dieses Moleküls die Wasserstoffbrückenbindung nur von geringer Bedeutung. Diese Betrachtung war Grundlage für die Diskussion bezüglich der Affinität der Herbizide zu BLANK-Materialien im Kap. 5.6.3.

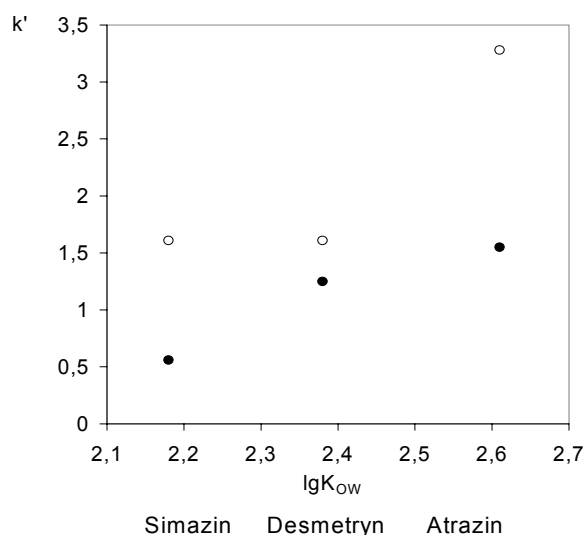


Abb. 6.12: Kapazitätsfaktoren der verschiedenen Herbizide als Funktion der Oktan/Wasser-Verteilungskoeffizienten in • Methanol und o Acetonitril.

In Anlehnung an die obigen Versuche war der Einfluss der Membranmatrix auf die Herbizid-Sorptionskapazität von besonderem Interesse für die Anwendung in der Festphasenextraktion. Hydrophobe Wechselwirkungen zwischen der Membranmatrix und den Herbiziden könnten auch ohne Funktionalschicht eine selektive Sorption hervorrufen. Die hydrophobe PP-Membran adsorbierte etwa die dreifache Menge Atrazin wie Simazin oder Desmetryn. Die bevorzugte Atrazin-Adsorption im Vergleich zu den Konkurrenzherbiziden korrelierte (für Methanol besser als für Acetonitril) mit dem Oktan/Wasser-Verteilungskoeffizienten und den Kapazitätsfaktoren (s. Abb. 6.12). Das Atrazin/Simazin-Verhältnis von etwa 3 zu 1 wurde aber auch auf hydrophilierten Membranen beobachtet. Für die technische Anwendung sollte die Herbizid-Selektivität von funktionalisierten Membranen daher größer sein, bevor sich die Dünnschicht-MIP-Präparation lohnt. Die Herbizid-Sorptionskapazität der hydrophilen PP-Membran war um eine Dekade niedriger als die der hydrophoben PP-Membran. Wohlmöglich ist das Verteilungsgleichgewicht in Gegenwart hydrophiler Membranen in Richtung mobile Phase verschoben. Während die Herbizide auf der gesamten Oberfläche von hydrophoben Membranen adsorbieren (Abb. 6.13a), können auf hydrophilen Membranen generell weniger (Abb. 6.13b) oder nur an Fehlstellen der Polyacrylatschicht Herbizide adsorbiert werden (Abb. 6.13c). Zwischen diesen unterschiedlichen Möglichkeiten kann anhand der Daten aus dem Sorptionsschritt bei nur einer Lösungskonzentration nicht unterschieden werden. Detailliertere Information kann aus Messungen der Sorptionsisotherme (mehrere

Lösungskonzentrationen) oder durch Variation des Lösungsmittels (inkl. Kombination Sorption/Elution) erhalten werden.

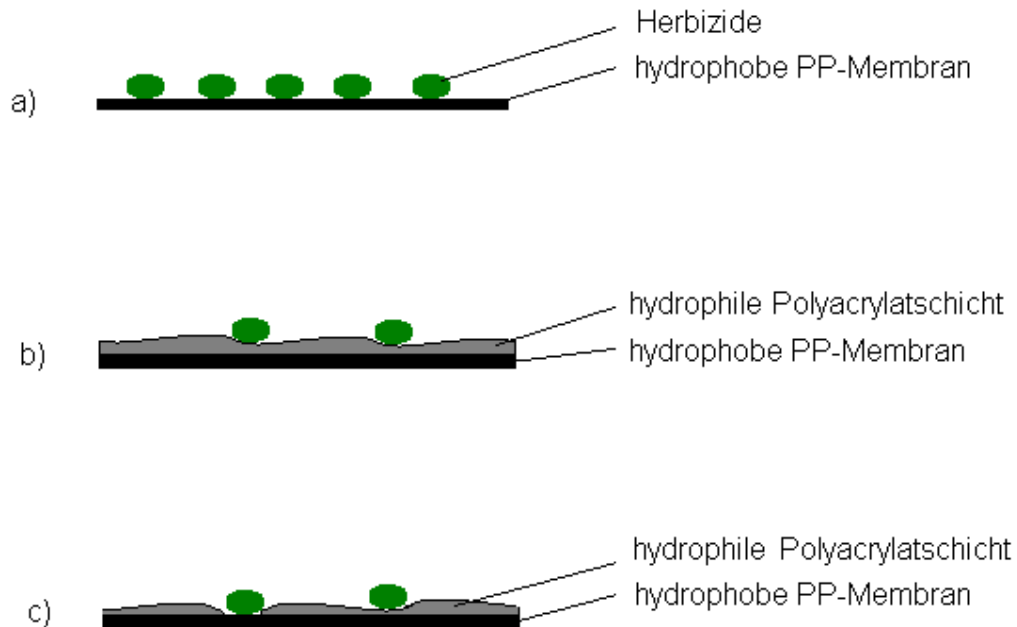


Abb. 6.13: Schematische Darstellung unterschiedlicher Sorptionskapazitäten von hydrophoben und hydrophilierten PP-Membranen. a) hohe Sorptionskapazität aufgrund einer großen Anzahl von Bindungsstellen. b) reduzierte Sorptionskapazität auf hydrophilierten PP-Membranen und c) an den Fehlstellen der Polyacrylatschicht.

6.5 Wechselwirkungen zwischen Templat und Funktionalschicht im Bindungsschritt der SPE

Der Einfluss unterschiedlicher Funktionalisierungsgrade (bzw. Funktionalschichtdicken) sollte sich auf die Sorptionskapazität auswirken [78]. Mit zunehmender Funktionalschicht auf der Membran nimmt auch die Anzahl der funktionellen Gruppen zu, was zu einer erhöhten Templat-Adsorber-Wechselwirkung führen sollte. Die Funktionalschichten sollten im Bereich von wenigen Nanometern bis etwa 20 nm liegen [93]. Ab einer charakteristischen Schichtdicke könnte die Atrazin-Sorptionskapazität wieder abnehmen.

Das Templat wurde vom funktionellen Monomer komplexiert und partiell von der hydrophoben Oberfläche adsorbiert. Diese Art der Fixierung der Nanostrukturen führte wohlmöglich zu den geprägten “Imprints“. Daher konnte der Einfluss des hydrophoben Trägermaterials wie bereits oben diskutiert [106] zu der verbesserten Sorptionskapazität in den geprägten Bindungskavitäten beisteuern.

Der gleiche Verlauf sollte bei der MIP-Spezifität zu beobachten sein. Die erhöhte Konzentration von Carboxylgruppen in der MIP-Schicht infolge einer Vorfixierung durch das Templatmolekül führt zu einer stärkeren (bzw. festeren) Templatbindung als bei statistisch verteilten Carboxylgruppen in der BLANK-Funktionalschicht. Unter der Annahme, dass die geprägten (MIP-) und nichtgeprägten (BLANK-) Funktionalschichten den gleichen Gehalt an funktionellem Monomer besitzen (s. Kap. 6.2, S. 154), sollte dann die Atrazin-Sorptionskapazität von BLANK-Membranen größer sein als von MIP-Membranen, da sich die Carboxylgruppen nicht gegenseitig behindern. In den “Imprints“ sind mehr als eine Carboxylgruppe für die Atrazinbindung vorhanden. Aus sterischen Gründen können diese aber nur ein Molekül je “Imprint“ binden. Die Atrazin-Sorptionskapazität der Funktionalschichten mit den statistisch verteilten funktionellen Polymeren ist somit größer als die Sorptionskapazität der geprägten Kompositmembranen (s. Abb. 6.14).

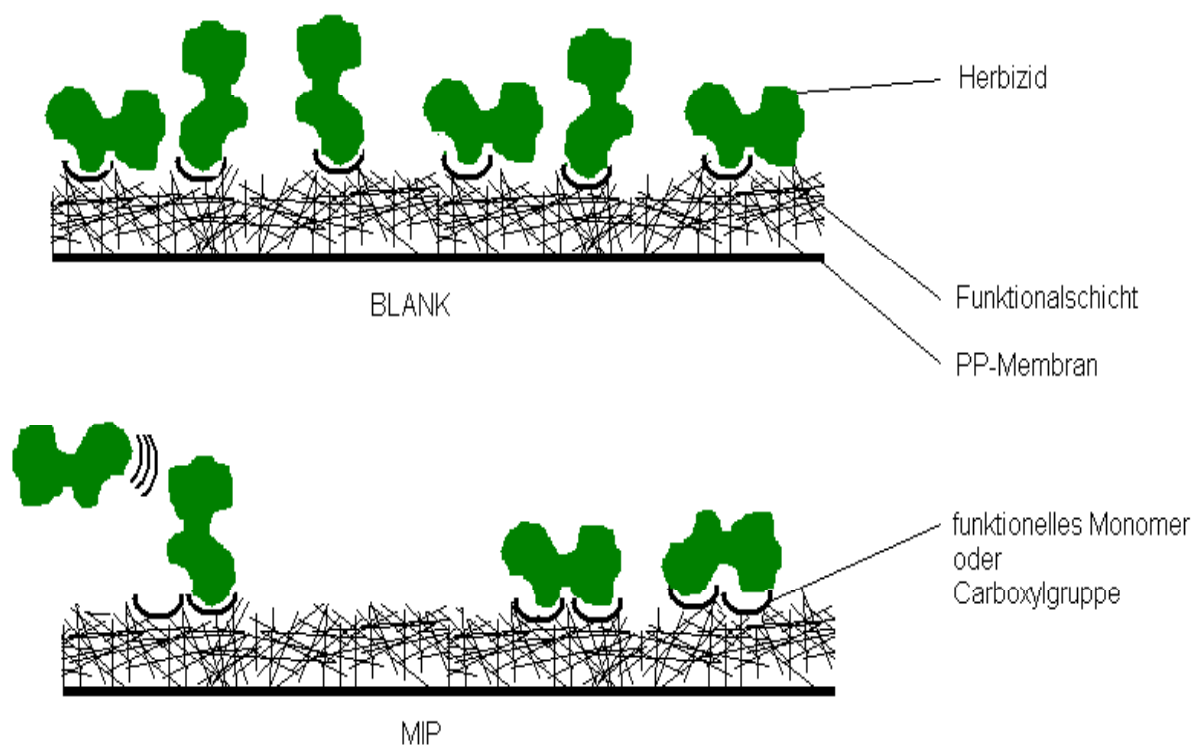


Abb. 6.14: Darstellung unterschiedlicher Sorptionskapazitäten von BLANK- und MIP-Funktionalschichten als Folge sterischer Hinderung.

Die MIP-Spezifitäten waren, ausgehend von unfunktionalisierten PP-Membranen, bis zu einem Funktionalisierungsgrad von etwa $550 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ vorhanden. Oberhalb wurde keine MIP-Spezifität von Kompositmembranen (für funktionelle Monomere IA und AMPS) beobachtet.

Nach der Optimierung der Schichtdicke (bzw. Funktionalisierungsgrad) sollte die Zusammensetzung der Funktionalschicht, d.h. das Verhältnis zwischen dem funktionellen - und dem Vernetzermonomer variiert werden. Mit steigendem Vernetzeranteil wird die Starrheit der Funktionalschicht erhöht, was letztendlich das Herauslösung und Binden des Templats erschwert. Bei zu geringem Vernetzeranteil kann die Geometrie der "Imprints" nicht ausreichend stabilisiert werden. Sellergren und Spivac [107] berichteten von 25 bis 33,3 mol% funktionelles Monomer/Vernetzermonomer-Verhältnissen.

Die deutlichste MIP-Spezifität wurde bei einem Monomerverhältnis von 1 zu 6 (16,7 mol%) beobachtet (Abb. 5.50). Allerdings schwankte die Sorptionskapazität in Abhängigkeit des Monomerverhältnisses so, dass die größte MIP-Spezifität in einem Sorptionsminimum lag. Bei einem sehr kleinem Gehalt des funktionellen Monomers (z.B. funktionelles Monomer/Vernetzermonomer: 8,3 mol%) herrschen vorwiegend hydrophobe Wechselwirkungen zum Templat. Diese werden mit zunehmendem Gehalt des funktionellen Monomers abnehmen und von ionischen Wechselwirkungen ersetzt (Abb. 6.15). Daher sollte das gefundene Monomerverhältnis von 1 zu 6 im Hinblick auf die Resultate anderer Gruppen nicht überbewertet werden. In allen weiteren Charakterisierungen wurde dieses Monomerverhältnis beibehalten.

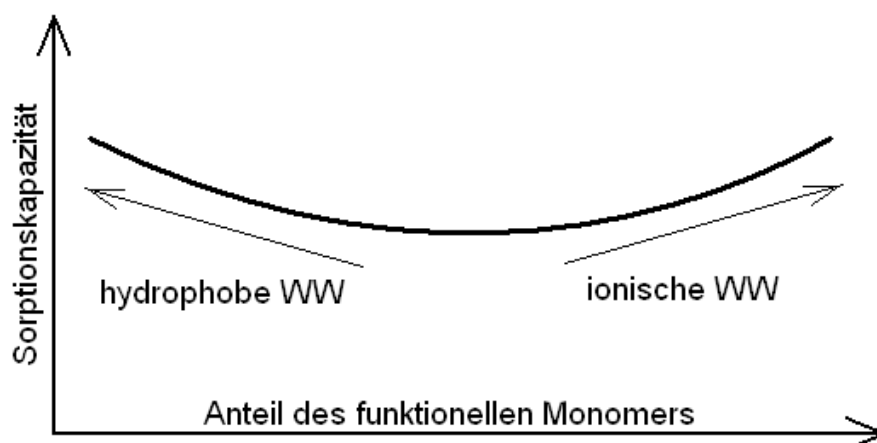


Abb. 6.15: Schema der verschiedenen Monomer-Templat-Wechselwirkungen in Korrelation zum funktionellen Monomer Anteil in der Kompositmembran.

Außer den chemischen Parametern wie die Eigenschaften der Herbizide oder das Monomerverhältnis, wurden die physikalischen Einflussgrößen der Festphasenextraktion untersucht. Dazu gehörte z.B. die Strömungsgeschwindigkeit im Waschschrift. Schnelle Strömungsgeschwindigkeiten verringern die Dicke des laminaren Grenzfilms zwischen der mobilen und festen Phase. D.h. der Stoffübergang (die Waschleistung) sollte proportional mit der Strömungsgeschwindigkeit (bis zu einem Grenzwert) zunehmen. Dem entgegen wirkt, dass mit steigender Strömungsgeschwindigkeit kleinere Porendurchmesser infolge eines höheren Druckverlustes schlechter durchströmt werden (Gesetz von Hagen-Poiseuille, Abb. 6.16). Da dort aber wohl ein großer Anteil des Atrazins gebunden wurde, könnte sich die gesteigerte Strömungsgeschwindigkeit auf Kosten der Waschleistung auswirken. Zusätzlich führt eine Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit zur Verweilzeiterhöhung der Waschlösung in den Membranporen und begünstigt damit Waschleistung.

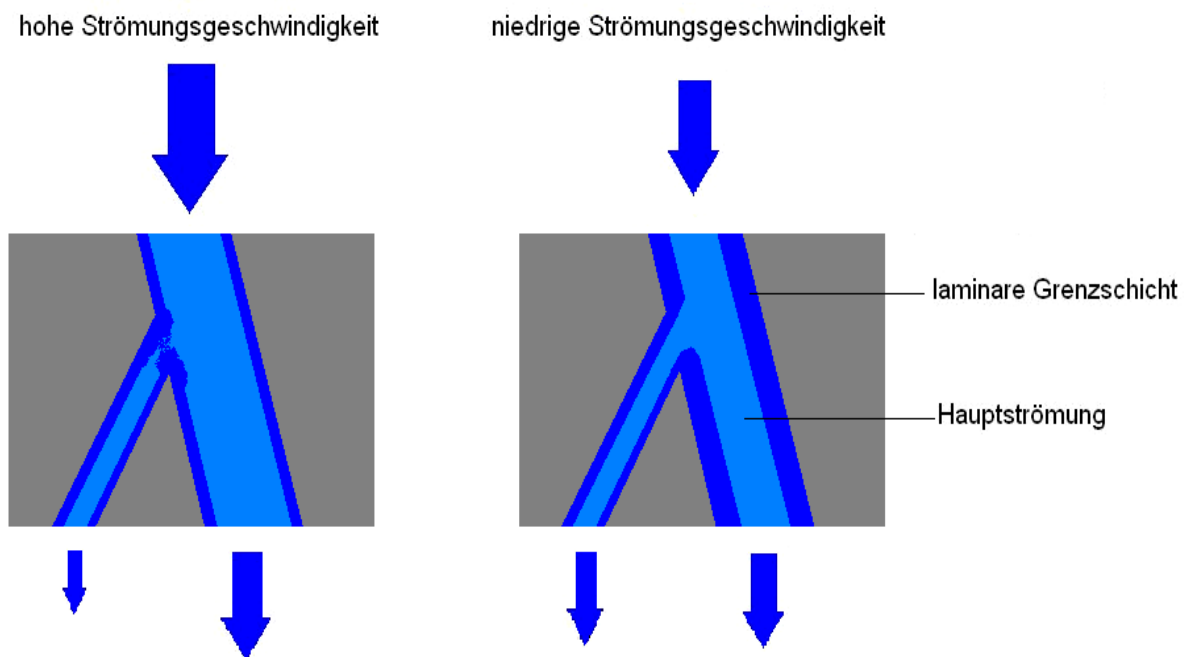


Abb. 6.16: Verhältnis der durchströmten Poren in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit.

In der Abb. 5.46 wurde der anteilig verbleibende Atrazingehalt auf hydrophoben PP-Kompositmembranen dargestellt. Bei den BLANK-Membranen wurde keine Abhängigkeit der Waschleistung von der Strömungsgeschwindigkeit beobachtet. Der Stoffübergang schien im variierten Bereich der Strömungsgeschwindigkeit unbeeinflusst zu sein. Die kleinere Strömungsgeschwindigkeit (1 mL/min) machte sich jedoch bei der Waschleistung der MIP-

Membran bemerkbar. So wurde von der MIP-Membran weniger Atrazin heruntergewaschen als von der BLANK-Membran. Der sorbierte Atrazingehalt war in allen Versuchen auf der MIP-Membran doppelt so groß wie auf der BLANK-Membran. Also könnte sich möglicherweise der Konzentrationsgradient zwischen fester und mobiler Phase bei langsamen Strömungsgeschwindigkeiten (1 mL/min) bemerkbar machen.

Bei dieser Strömungsgeschwindigkeit wurde der Atrazingehalt in der Sorptionslösung um 50% gesenkt, um eine Stoffübergangshemmung als Funktion des Konzentrationsgradienten zu beobachten. Nach der maximalen Sorptionskapazität wurden etwa 60% Atrazin heruntergewaschen. Nach der halben Beladung konnten etwa 90% entfernt werden (Tab. 5.36). Berechnungen zeigten, dass in beiden Fällen der gesamte Atrazingehalt in der Waschlösung noch weit entfernt von der Löslichkeitsgrenze war. Der relative heruntergewaschene Anteil von der halben Membranbeladung betrug etwa 90%. Durch Umrechnung auf die maximale Sorptionskapazität waren es 45% (s. Abb. 6.17). Damit zeigte sich tendenziell, dass mit steigendem Atrazingehalt auf der Membranoberfläche (feste Phase) das Bestreben des Stoffübergangs in die Waschlösung (mobile Phase) stieg. Der Stoffübergang war also eine Funktion des Konzentrationsgradienten. Eine Verallgemeinerung für alle Dünnschicht-MIP-Systeme sollte skeptisch betrachtet werden, da zusätzliche Parameter der Waschlösung, wie z.B. Herbizidlöslichkeit, Viskosität oder Oberflächenspannung wichtig sind.

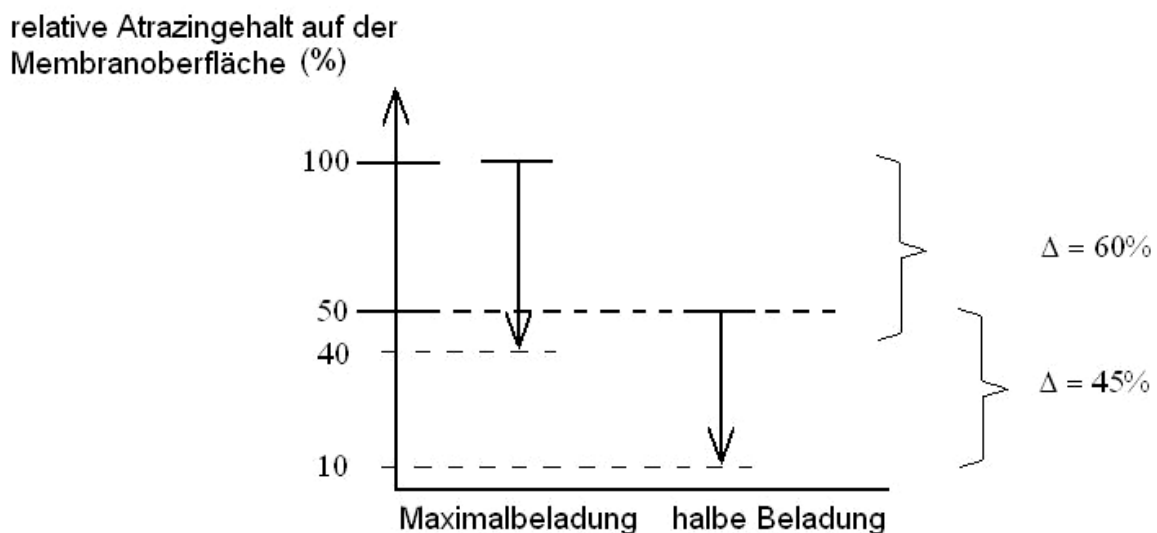


Abb. 6.17: Einfluss des Konzentrationsgradienten auf die Waschwirkung.

Es wurden zwei unterschiedliche Dünnschicht-MIPs, die sich durch ihr funktionelles Monomer unterschieden, in Acetonitril präpariert [108]. Bei den anschließenden Messungen im wässrigen Medium wurden keine pH-Abhängigkeit und keine MIP-Spezifität beobachtet. Mit der üblichen Atrazinkonzentration (10^{-5} M) war die Sorptionskapazität vermutlich wegen der größeren Löslichkeit in Acetonitril um eine Dekade geringer als aus wässrigen Lösungen. Durch eine Erhöhung auf 10^{-4} M waren die Sorptionskapazitäten mit denen aus dem wässrigen Medium vergleichbar. Die Permeabilitäten aus Acetonitril präparierter Kompositmembranen (vgl. $L_p(\text{Poly}-(\text{IA-co-MBAA}), \text{MeOH})$: $\sim 5200 \text{ L/m}^2 \text{ h bar}$, $L_p(\text{Poly}-(\text{IA-co-EDMA}), \text{MeCN})$: $\sim 10100 \text{ L/m}^2 \text{ h bar}$) waren deutlich größer als die mit dem MBAA-Vernetzermomomer aus Methanol. Dies war aber eine Folge des Vernetzerwechsels (s. Kap. 6.3). Ob innerhalb der Membranen ein unterschiedliches Strömungsprofil in Abhängigkeit des Vernetzers vorlag, was sich auf die Sorptionskapazität auswirkte, konnte in den HPLC-Messungen nicht geklärt werden.

Das größte Verhältnis des gebundenen Atrazins zur Polymerschichtmasse und zu den titrimetrisch bestimmten Carboxylstoffmengen wurde bei der MIP-Membran (präpariert aus Methanol) beobachtet (Abb. 6.18 links und Abb. 6.19 links). Diese Kompositmembranen besaßen auch eine deutliche MIP-Spezifität. Bezogen auf die Masse der Funktionalschicht und auf die Anzahl der Carboxylgruppen sorbierte die MIP-Membran die doppelte Atrazinstoffmenge als die BLANK-Membran. Wird ein Monomer/Templat-Verhältnis von 5 zu 1 [103] angenommen, so zeigten die experimentellen Daten (Abb. 6.19), dass etwa ein Zehntel der Carboxylgruppen in der Funktionalschicht für die Atrazinbindung genutzt wurde. Dies zeigte, dass nicht alle Carboxylgruppen für die Atrazinbindung genutzt werden können. Einige von ihnen liegen so dicht beieinander, so dass sie sich sterisch behindern. Dies könnte insbesondere bei der Itaconsäure der Fall sein. Sie enthält zwei Carboxylgruppen je Molekül. Daher sollte die Funktionalschicht mit Itaconsäure formal die doppelte Atrazinmenge als die mit der Methacrylsäure sorbieren. Die geringe Ausnutzung der Carboxylgruppen für die Atrazinsorption wurde auch durch den Atrazin-Oberflächenbedeckungsgrad der Membranen von etwa 4% bestätigt.

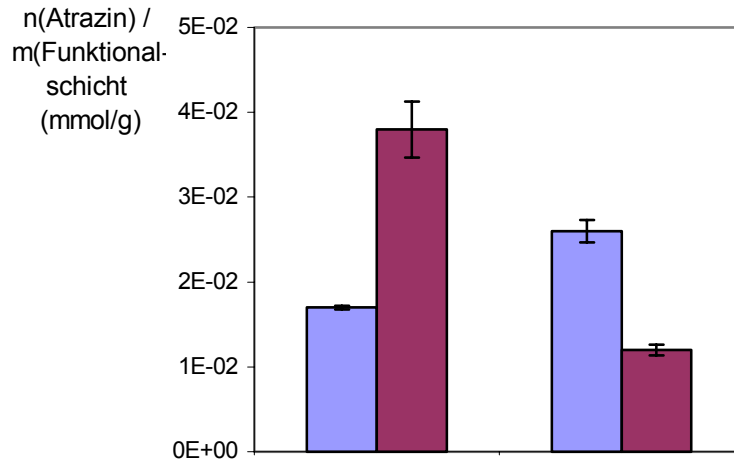


Abb. 6.18: Sorbierte Atrazinstoffmenge pro Funktionalschichtmasse auf hydrophoben PP-Membranen, links: (IA, MBAA, MeOH). • BLANK ($522 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), • MIP ($545 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Rechts: (MAA, EDMA, MeCN). • BLANK ($515 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), • MIP ($516 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin in Wasser (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0).

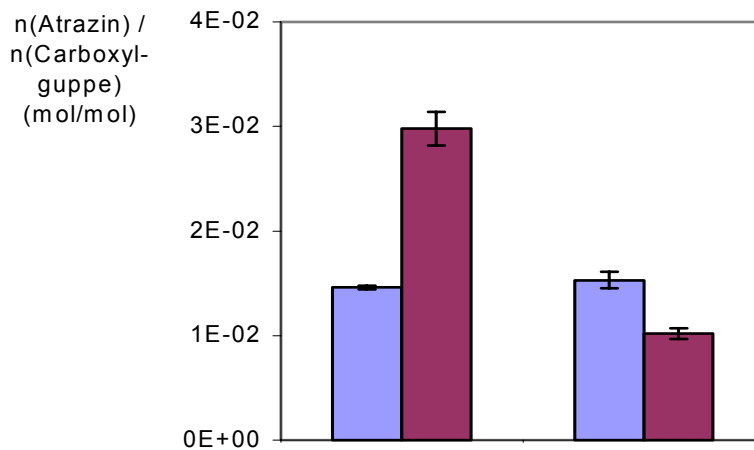


Abb. 6.19: Sorbierte Atrazinstoffmenge bezogen auf die Stoffmenge der Carboxylgruppen auf hydrophoben PP-Membranen, links: (IA, MBAA, MeOH). • BLANK ($522 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), • MIP ($545 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Rechts: (MAA, EDMA, MeCN). • BLANK ($515 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), • MIP ($516 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Sorptionslösung: 10^{-5} M Atrazin in Wasser (0,1 M Glycin-Puffer, pH 3,0).

Die Polymerpartikel wurden mittels Festphasenextraktion charakterisiert. Dazu erfolgten die Atrazin-Sorptionsmessungen aus dem gleichen Lösungsmittel (Methanol), in dem sie auch präpariert wurden. Es wurde die Sorptionskapazität zweier verschiedener Polymerzusammensetzungen bei kleinen und großen Verweilzeiten in der Sorptionslösung gemessen. Die Polymerzusammensetzungen unterschieden sich durch ihr funktionelles Monomer (MAA oder IA). Die pK_s -Werte der lagen etwa im gleichen Bereich (Methacrylsäure 4,3, Itaconsäure 4,65).

Aus der Kurzzeitsorption (Abb. 5.34) ging hervor, dass die Änderung eines Parameters (Austausch des funktionellen Monomers im Copolymer) zu einer vollkommen anderen MIP-Spezifität führte. Die in Methanol dissoziierten Säuren unterschieden sich in der Stärke der ionischen Wechselwirkungen zum Templatmolekül, da je Itaconsäuremolekül die doppelte Anzahl der Carboxylgruppen zur Verfügung standen. Daraus resultierte eine bevorzugte Vorfixierung des Templats durch die Itaconsäure, mit leicht erhöhter Sorptionskapazität (vgl. MAA und IA MIP-Kompositmembranen, Langzeitsorptionen Abb. 5.35). Ein wesentlich größeres (Mikro-)porenvolumen der Methacrylsäure-Partikel als bei den Itaconsäure-Partikeln wurde in Verbindung mit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit der Methacrylsäure diskutiert. Bei den statistischen Polymerpartikeln (BLANK) sollte diese erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der Methacrylsäure im Vergleich zur Itaconsäure (s. Kap. 6.1) zu einem hohen Carboxylgruppenanteil im Copolymer bei unvollständigem Monomerumsatz führen. Daher war die Sorptionskapazität der Methacrylsäure-Partikel etwas erhöht.

Wie erwartet wuchs der Anteil des sorbierten Atrazins mit der Kontaktzeit. Die bei der Kurzzeitsorption ausgeprägte MIP-Spezifität des Itaconsäure-Partikels war bei sehr großen Kontaktzeiten, also unter Gleichgewichtsbedingungen nicht vorhanden (Abb. 5.35). Trotz der sehr großen Verweilzeiten wurde die Oberfläche der Partikel nur zu etwa 1% genutzt.

6.6 Vergleich zwischen MIP-Partikeln und Dünnschicht-MIPs

Ziel dieses Kapitels war es, die Bindungseigenschaften von Dünnschicht- und Partikel-MIPs, präpariert aus der gleichen Reaktionslösung, miteinander zu vergleichen. Da Dünnschicht-MIPs bereits z.T. aus wässrigen Lösungen erfolgreich für die SPE in der wässrigen Phase

präpariert worden waren, lag das Hauptaugenmerk auch hier auf die MIP-Evaluierung unter wässrigen Bedingungen (Abb. 6.20).

Die Ergebnisse der potentiometrischen Messungen zur Bestimmung des mittleren pK_S -Wertes (vgl. Abb. 5.53 und Abb. 5.54) lassen sich wie folgt interpretieren. Während ein diskreter pK_S -Wert der Polymerpartikel nicht beobachtet wurde, zeigten die Titrationskurven der funktionalisierten Membranen einen deutlich anderen Verlauf als im Kontrollexperiment. Es ergaben sich mittlere pK_S -Werte von 6,8 (BLANK) und 6,6 (MIP). Eine quantitative Bestimmung der Carboxylgruppen war jedoch nicht möglich. Daher wurde der Säureverbrauch qualitativ beurteilt. Der Säureverbrauch für die Polymerpartikel war deutlich größer als der der Membrantitration. Dafür gibt es zwei mögliche Ursachen, die mit der Makro- und Mikrostruktur des Polymers zusammenhängen. Die Zugänglichkeit der Carboxylgruppen war durch die poröse Morphologie behindert. In den Polymerpartikeln wurde der Protonenaustausch durch die Porendiffusion und vor allem durch die Diffusion im Bulkmaterial gehemmt. Der Protonenaustausch in den Membranen erfolgte nur durch die schnellere Porendiffusion. Dieser Effekt sollte durch sehr langsame Titration vermindert werden, konnte aber im Falle der Polymerpartikel nicht vollständig eliminiert werden. Des Weiteren ist die Verteilung der funktionellen Monomere im Polymernetzwerk inhomogen, sie sind unterschiedlich eingebaut und der Einfluss der Nachbargruppen führt zu unterschiedlichen Mikroumgebungen mit verschiedenen Aziditäten. So erhöht sich z.B. der pK_S -Wert zweier direkt benachbarter Carboxylgruppen im Gegensatz zu weiter entfernten Säuregruppen. Solch ein thermodynamischer Effekt verschiebt den mittleren pK_S -Wert des Polymers. pK_S -Wert-Verschiebungen bis zu 8 oder noch höher wurden für Carboxylgruppen enthaltene vernetzte Polymere beobachtet [109]. Offensichtlich zeigten sich diese Effekte deutlich bei den Polymerpartikeln. Im Gegensatz dazu schienen die meisten Carboxylgruppen auf den Membranen einheitlich verteilt zu sein und sich in weniger eingeschränkter Umgebung zu befinden. Dennoch war der gemittelte pK_S -Wert signifikant größer als die beiden pK_S -Werte der freien Itaconsäure (3,85 und 5,45) [110].

Eine weitere Auffälligkeit war, dass der Säureverbrauch der MIPs sowohl bei den Polymerpartikeln als auch bei den funktionalisierten Membranen größer war als der der BLANKs. In Gegenwart des Templatmoleküls werden die funktionellen Monomere angeordnet und aus dieser Anordnung polymerisiert. Das führt zu leicht zugänglichen Säuregruppen an der Polymeroberfläche. Daher resultierte auch ein geringerer pK_S -Wert der MIPs.

Da die Dünnschicht-Polymere eine höhere globale Azidität als die Polymerpartikel in dem gleichen Lösungsmittel zeigten, wurde eine größere Polarität der Bindungsstellen, aufgrund der Carboxylgruppen, erwartet. Um die lokale Polarität zu überprüfen, wurden die Bindungsstellen mit Hilfe einer umgebungsspezifischen fluoreszierenden Verbindung charakterisiert [94].

Die MIP-Partikel schienen etwas polarer als die BLANK-Partikel zu sein. Eine mögliche Ursache kann durch die Anwesenheit des Templats während der Präparation hervorgerufene Komplexbildung mit Säuregruppen, Konzentrieren von funktionellen Monomeren in den “Imprints“, begründet sein. Die weniger orientierten Carboxylgruppen sollten zusätzlich berücksichtigt werden. Daher sind hier stets Mittelwerte über die gesamte Oberfläche der Partikel zu betrachten. Jedenfalls zeigten sich zwar geringe aber doch signifikante Unterschiede.

Die geprägte Funktionalschicht besaß ein Fluoreszenzmaximum bei kürzerer Wellenlänge. Dies war ein Indiz für eine hydrophobere Polymeroberfläche als beim nichtgeprägten Polymer. Eine Ursache könnte durch einen Beitrag des hydrophoben Membranbasismaterials in Verbindung mit den “Imprints“ begründet sein: Eine hydrophobe Matrix, umgeben von fixierten Carboxylgruppen ist befähigt einen Komplex mit dem Templat auszubilden. In den zufällig polymerisierten BLANKs schirmen vermutlich Itaconsäuredimere oder Cluster (zusammengehalten durch Wasserstoffbrückenbindungen) die PP-Oberfläche effizienter ab.

In den Sorptionsmessungen floss die Lösung durch das Zwischenkorn- (~60 μL , Tab. 5.24) und Porenvolumen. Bei einem Partikeldurchmesser von 25 – 45 μm wurde mindestens eine Diffusionszeit von 10 Sekunden für eine 50%ige Sättigung des Porenvolumens benötigt (Diffusionskoeffizient einer Vergleichssubstanz $D_{\text{Triethylammonium}} 9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) [111]. Diese war um ein Vielfaches größer als die Verweilzeit im Zwischenkornvolumen (0,36 Sekunden). Die Diffusionszeit wurde durch die Quellung der Polyacrylamidpartikel noch weiter erhöht. Außerdem war die Zugänglichkeit der “Imprints“ in den Partikeln, wie es auch schon bei der pK_S -Wert Bestimmung diskutiert wurde, erschwert.

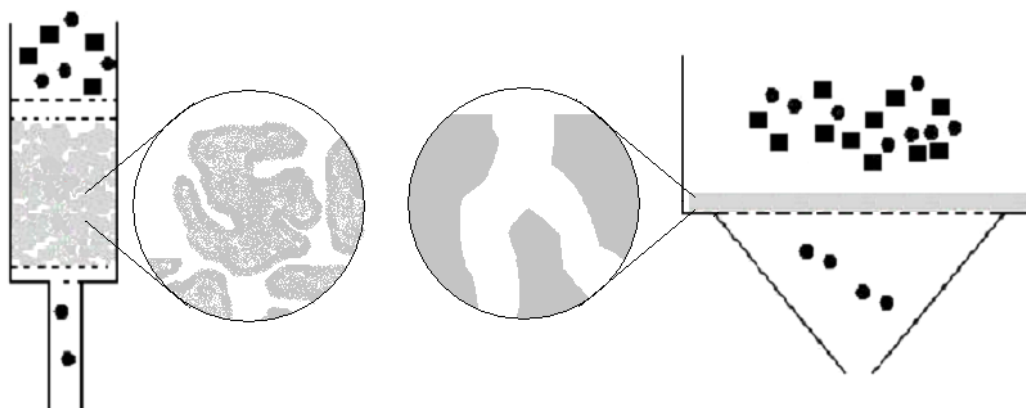


Abb. 6.20: Gegenüberstellung der unterschiedlichen Geometrien von Polymerpartikeln (links) und Kompositmembranen (rechts) in der Festphasenextraktion.

Die Atrazin-Sorptionsmessungen begannen mit der Variation des pH-Wertes in der Sorptionslösung (s. Abb. 5.56 und Abb. 5.57). Eine pH-Wertänderung hat einen Einfluss auf den Grad der Protonierung der Carboxylgruppen im Polymer [87]. Ist der pH-Wert oberhalb des pK_S -Wertes, so sind die Carboxylgruppen deprotoniert. Unterhalb sind alle Gruppen protoniert. Während bei pH-Werten oberhalb 6,6 ionische Wechselwirkungen zwischen Templat und funktionellem Monomer herrschen, können bei einem pH-Wert von 3,5 Wasserstoffbrückenbindungen für die Templatbindung verantwortlich sein (Abb. 6.21). Die ionischen Wechselwirkungen bei hohen pH-Werten führten zwar zu hohen Sorptionskapazitäten allerdings auf Kosten der MIP-Spezifität (Prägeefferkt, Abb. 5.56 und Abb. 5.57). Bei den Funktionalschichten wurde für die MIPs eine starre Orientierung der Carboxylgruppen in den "Imprints" im Gegensatz zu den zufällig verteilten Säuregruppen in den BLANKs diskutiert. Dies ist möglicherweise eine Erklärung für die höhere Bindungskapazität der BLANKs, aufgrund weitreichender ionischer Wechselwirkungen bei hohen pH-Werten.

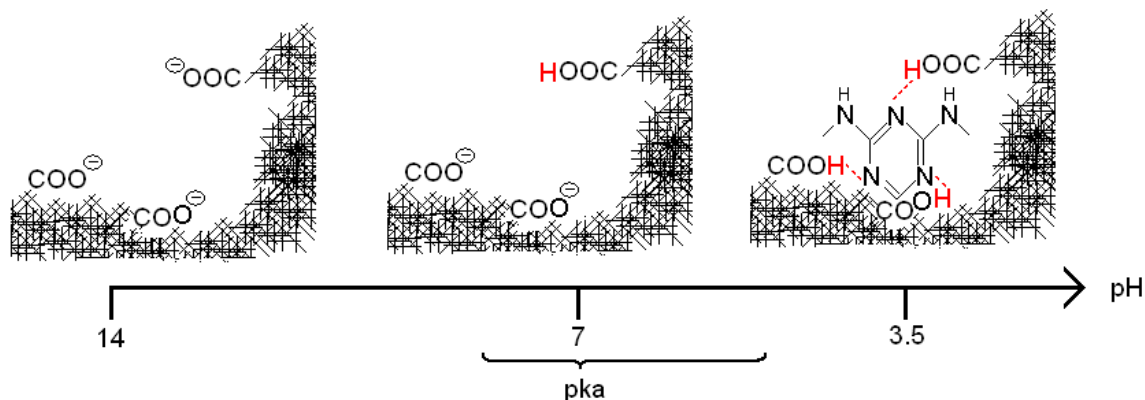


Abb. 6.21: Grad der protonierten Carboxylgruppen in der MIP-Schicht in Abhängigkeit des pH-Wertes.

Die Sorptionskapazität der Membranen übertraf die der Polymerpartikel um etwa zwei Dekaden. Die Sorptionskapazitäten der Polymerpartikel zeigten ein leichtes Maximum bei einem pH-Wert von 5,6. Die MIP-Spezifitäten waren im gesamten untersuchten pH-Bereich nicht signifikant. Die Sorptionskapazität der BLANK-Membranen sank mit fallendem pH-Wert, während die MIP-Membranen davon unbeeinflusst blieben. Beim kleinsten pH-Wert waren bei den BLANK-Membranen die geringsten unspezifischen Bindungen und daher eine MIP-Spezifität infolge des Prägeeffekts zu beobachten.

Die Steigerung der Pufferkonzentration erhöht die Quellung des Polymers und zusätzlich die Ionisierung der funktionellen Gruppen im Bulk- und Funktionalschichtpolymer. Besonders der erste Effekt führte zu einer Geometrieänderung der "Imprints". Andererseits wurde mit steigender Pufferkonzentration der Beitrag der unspezifischen ionischen Bindungen (s.o.) vermindert. Das Zusammenspiel dieser beiden gegenläufigen Effekte führte letztendlich zum optimalen Prägeeffekt als Funktion der Pufferkonzentration (s. Abb. 5.58 und Abb. 5.59). Weiterhin sollte die auf der Oberfläche einer PP-Membran fixierte Funktionalschicht starrer und daher weniger quellungsanfällig als Polymerpartikel sein. Daher können hier höhere Pufferkonzentrationen zur Optimierung des Prägeeffektes verwendet werden.

In weiteren Versuchen wurde die Pufferkonzentration in der Sorptionslösung variiert (s. Abb. 5.58 und Abb. 5.59). Die funktionalisierten Membranen zeigten einen deutlicheren Prägeeffekt als die Polymerpartikel. Eine maximale MIP-Spezifität wurde bei 20 mM (Polymerpartikel) zu 100 mM (Dünnschicht-MIPs) beobachtet.

Die Herbizid-Selektivität beider Polymerpartikel war nahezu identisch, während das Dünnschicht-MIP eine gesteigerte Selektivität aufwies. Eine Erklärung für die gesteigerte Affinität zu Atrazin im Vergleich zu Simazin liefert der stärkere hydrophobe Charakter des Atrazins (vgl. $\lg K_{OW}$, Tab. 6.3) im Vergleich zu Simazin. Die pK_S -Werte der beiden Herbizide unterscheiden sich nicht deutlich voneinander. Die Selektivitätssteigerung der Dünnschicht-MIPs bei der Festphasenextraktion dient als Beweis, für die molekulare Erkennung in den "Imprints".

Die Zusammensetzung der Funktionalschichten sollte die gleiche sein wie die der Polymerpartikel. Während die Herbizidbindung an Polymerpartikeln hauptsächlich durch ionische, Wasserstoffbrückenbindungen und möglicherweise einen Beitrag hydrophober Wechselwirkungen zurückzuführen war, war der Einfluss hydrophober Wechselwirkungen zwischen Triazin-Herbiziden und der PP-Membran wahrscheinlich bedeutend stärker.

Vermutlich erhöhen mit zunehmender Hydrophobie und zugleich steigender Azidität der MIP-Schichten die "Imprints", in denen sich Wasserstoffbrückenbindungen zum Templat ausbilden können, die Atrazin-Kapazität und Herbizid-Selektivität. Wegen der Azidität des funktionellen Monomers (IA) und der Hydrophilie des Polyacrylamids ist das Copolymer anfällig für Änderungen des pH-Wertes und Puffergehaltes.

Zusammenfassend gilt, dass die Sorptionskapazität von Kompositmembranen weitaus besser als von Polymerpartikeln war. Der wesentliche Unterschied lag in der Länge der charakteristischen Diffusionswege, d.h. der Stoffübergang ist durch die Porendiffusion limitiert. Nicht alle Poren der Membran werden konvektiv durchströmt, so dass auch in den Membranen Diffusionswiderstände vorkommen. Allerdings sind diese nur aus der Hauptströmung durch den laminaren Grenzfilm in die Poren (mittlere Porendurchmesser etwa $0,4\ \mu\text{m}$) vorhanden. Die Diffusionswege in der Polymerpartikelpackung sind mindestens eine Dekade größer als die in den Membranadsorbern. Hier müssen die Atrazinmoleküle den Weg aus dem Zwischkornvolumen in das Innere der Partikel zurücklegen (mittlere Partikeldurchmesser etwa $> 20\ \mu\text{m}$).

Nicht nur die Atrazin-Sorptionskapazität (Abb. 5.58 und Abb. 5.59) sondern auch die Herbizid-Selektivität der Dünnschicht-MIPs war größer als die der MIP-Partikel (Tab. 5.43). Unter den optimalen Sorptionsbedingungen für die Polymerpartikel offenbarte das MIP eine leicht gesteigerte Atrazin-Kapazität als das BLANK, was zu einer Selektivitätserhöhung von 0,3 auf 0,4 führte. Dieser Effekt korrelierte mit einer geringen Änderung der

Bindungsstellenpolarität (Tab. 6.3). Im Gegensatz dazu war die Bindungskapazität und Selektivität der Kompositmembranen deutlicher zu erkennen (von 0,3 auf 0,8; Tab. 5.43). Die Fluoreszenzsonde zeigte, dass die Strukturen der geprägten und nichtgeprägten Polymerschicht sich stärker unterschieden als die von BLANK- und MIP-Partikel.

Durch eine Vergrößerung der Verweilzeit sollten die Sorptionskapazitäten zunehmen, da die Kinetik der Diffusion keinen Einfluss mehr ausübt. Daher sollten mehr "Imprints" und Carboxylgruppen zugänglich sein als nach sehr kurzen Verweilzeiten. Die Polymerpartikel zeigten auch nach sehr großer Verweilzeit in der Sorptionslösung keine erhöhte Sorptionskapazität. Die These einer kinetisch gehemmten Atrazinsorption infolge der Porendiffusion sollte mit Vorsicht betrachtet werden. Die maximalen Sorptionskapazitäten der dynamischen (kleine Verweilzeit) und Langzeit-Sorptionsmessungen unterschieden sich nicht stark. Die gewählten Parameter, die Einfluss auf die Triebkraft in Richtung feste Phase haben, wie z.B. das Lösungsmittel der mobilen Phase, die Atrazinkonzentration und die Salzkonzentration waren wohlmöglich so weit optimiert, so dass bei kleinen Verweilzeiten keine Diffusionshemmung zu beobachten war.

Eine Erhöhung aller Konzentrationen in der Reaktionsmischung verschiebt den Gelpunkt zu kleineren Reaktionszeiten. Die erhöhte Photoinitiatorkonzentration vergrößert die Anzahl der Polymerisationskeime. Daraus sollte ein hoher Gehalt von Polymerpartikeln resultieren, die agglomerisieren und schließlich ausfallen.

Die BLANK- und MIP-Polymerpartikel, die aus einer höher konzentrierten Monomermischung präpariert wurden, hatten ähnliche spezifische Oberflächen (BLANK: $13,4 \text{ m}^2/\text{g}$, MIP: $14,7 \text{ m}^2/\text{g}$). Damit lagen sie deutlich niedriger als die Partikel der gewöhnlichen Präparationsbedingungen (s. Tab. 5.7, MAA). Zusätzlich zur Konzentrationsänderung wurde der MBAA-Vernetzer gegen EDMA ausgetauscht. Aus der verringerten Polymerlöslichkeit (EDMA ist hydrophober als MBAA) resultierten eine reduzierte spezifische Oberfläche und ein geringeres Porenvolumen (Abb. 6.22).

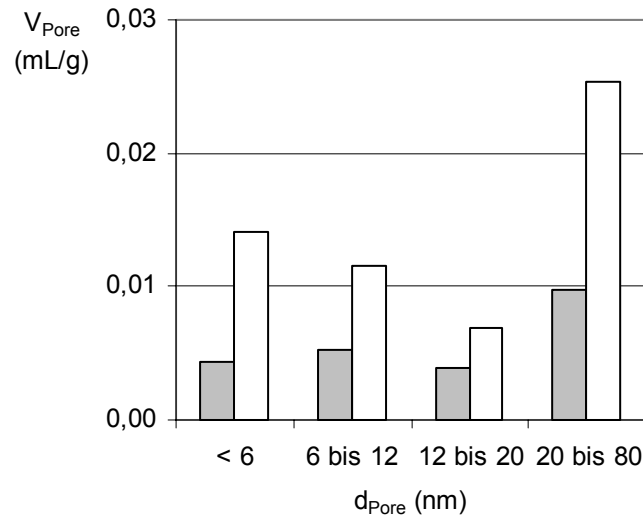


Abb. 6.22: Vergleich der Porenradienverteilung von Polymerpartikeln verschiedener Konzentrationen. • 100 mM MAA, 600 mM EDMA, 20 mM Atrazin (MIP), 5 mM BEE (63 – 24 μm). ○ 50 mM MAA, 300 mM MBAA, 10 mM Atrazin (MIP) 2,5 mM BEE (127 – 87 μm).

Die Polymerpartikel hatten dennoch eine größere Atrazin-Sorptionskapazität und MIP-Spezifität. Sie lagen in der Größenordnung der Werte für die Kompositmembranen (s. Tab. 5.28, Abb. 6.23). Dies kann durch den hydrophoberen Charakter des EDMAs hervorgerufen worden sein. Der Hauptunterschied lag möglicherweise in der Partikelform, d.h. in der Quellung. Diese wurde jedoch von den Partikeln aus der höheren Monomerkonzentration nicht bestimmt. Oder die veränderte Makroporenstruktur (Porendurchmesser über 0,1 μm , d.h. ähnlich wie in den Membranen) trug zur größeren Atrazin-Sorptionskapazität bei. Die Ergebnisse bestärken die Vermutung, dass die Atrazin-Sorptionskapazität eine Funktion der Porendiffusion war. EDMA-Partikel mit einer ähnlichen Porenstruktur wie die aus der niedrigen Monomerkonzentration sollten daher vergleichbar geringe Sorptionskapazitäten besitzen.

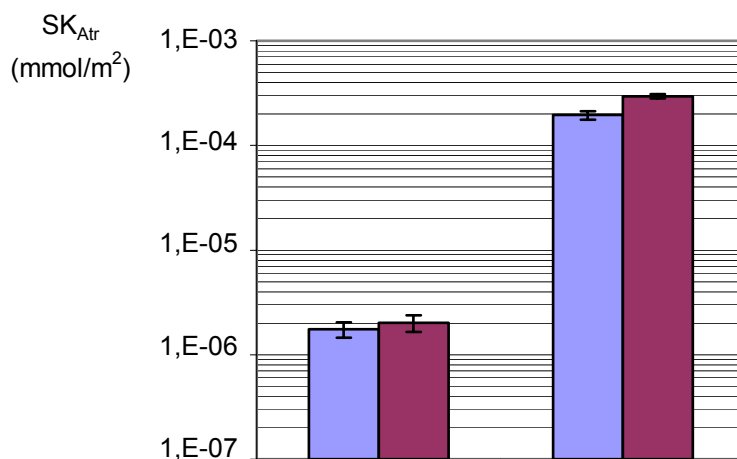


Abb. 6.23: Atrazin-Sorptionskapazität von Polymerpartikeln verschiedener Konzentrationen aus 10^{-5} M Atrazin, 0,1 M Glycin, pH 3,5. • BLANK, • MIP. Links: 100 mM MAA, 600 mM EDMA, 20 mM Atrazin, 5 mM BEE (63 – 24 μ m). Rechts: 50 mM IA, 300 mM MBAA, 10 mM Atrazin, 2,5 mM BEE (127 – 87 μ m).

Eine Präparation von Dünnschicht-MIPs und Polymerpartikeln aus der gleichen Monomerlösung schien daher schwierig. Es gilt beide Systeme zu optimieren, was deutlich unterschiedliche Ausgangspunkte, d.h. Monomermischungen, zur Folge hat.

Mit steigender Konzentration eines Herbizids in der Sorptionslösung stieg das Bestreben des Übergangs an die feste Phase. Dies war in beiden Fällen (sowohl für die hydrophobe als auch für die hydrophilierte PP-Membran) stärker für das Atrazin ausgeprägt. Ein Stoffübergang aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit beider Herbizide scheint nicht als Ursache für eine höhere Sorptionsaffinität bezüglich Atrazin zu sein. Da Atrazin weitaus besser löslich war als Simazin [105], sollte eigentlich die Gesamt-Sorptionskapazität in Richtung Simazin verschoben sein. Da Atrazin hydrophober als Simazin ist, hatte es stärkere hydrophoben Wechselwirkungen und die Gesamt-Sorptionskapazität war somit zu Gunsten des Atrazins verschoben. Die deutlich größere Atrazin-Kapazität aus einer paritätischen Lösungszusammensetzung auf der hydrophoben Membran bestätigte die These der hydrophoben Wechselwirkungen (vgl. $\lg K_{OW}$). Auf hydrophilierten Membranen war diese Differenz nicht mehr so stark ausgeprägt, da die Polyacrylatschicht auf der Membran die hydrophoben Wechselwirkungen abschwächte.

6.7 Wechselwirkungen zwischen Templat und Funktionalschicht im Wasch- und Elutionsschritt der SPE

Nach dem ersten Schritt der Festphasenextraktion (Sorptionsschritt) setzt sich die auf der Oberfläche befindliche Herbizidmenge aus zwei Arten zusammen. 1. Schwach gebundenes, bzw. adsorbiertes Herbizid. 2. Stark gebundenes Herbizid. Das stark gebundene Herbizid kann über Wasserstoffbrücken, hydrophobe und ionische Wechselwirkungen gebunden sein. Die unterschiedlich stark gebundenen Herbizidspezies sollten durch geeignete Waschbedingungen differenziert werden [89]. Aus der Literatur war bekannt, dass mit steigendem Salzgehalt in der Waschlösung die Desorption von an Festphasen gebundenen Aminosäuren oder Proteinen begünstigt war [112]. Ein vergleichbares Verhalten sollte auch mit Herbiziden zu beobachten sein. Als Konkurrenzherbizide zu Atrazin wurden Simazin und Desmetryn verwendet. Sie unterscheiden sich in ihrer Wasserlöslichkeit und hydrophobem Charakter. Für die Ausbildung unterschiedlicher hydrophober Wechselwirkungen wurden funktionalisierte hydrophobe und hydrophile PP-Membranen verwendet.

Die Erhöhung des Salzgehaltes in der Waschlösung hatte auf die MIP-Spezifität keinen Einfluss. Die MIP-Selektivität (Atrazin/Simazin) hingegen wurde gesteigert. Bei hoher Salzkonzentration war die Triebkraft in Richtung stationärer Phase für das Atrazin stärker ausgeprägt als für Simazin (vgl. Abb. 5.63 und Abb. 5.64). Dies war durch den hydrophoberen Charakter des Atrazins begründet (Tab. 6.3). Bei funktionalisierten hydrophilen PP-Membranen kehrte sich die MIP-Selektivität nach dem Waschvorgang um (Tab. 5.45). Die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen Atrazin und der Membranmatrix schienen reduziert, wodurch infolge einer größeren Löslichkeit von Atrazin mehr von der Adsorberoberfläche gewaschen werden konnte.

Unter Verwendung eines anderen Konkurrenzherbizids (Desmetryn), dessen Struktur sich deutlicher von der des Atrazins unterschied, ist kein signifikanter Einfluss der Salzkonzentration in der Waschlösung auf die MIP-Spezifität und Selektivität beobachtet worden (Kap. 5.6.2).

Die größte MIP-Selektivität durch Variation des Salzgehaltes war zwischen Atrazin und Simazin, trotz sehr ähnlicher Struktur (s. Abb. 6.11), auf hydrophoben PP-Membranen vorhanden. Grundsätzlich nahm der hydrophobe Charakter in der Reihenfolge Atrazin > Desmetryn > Simazin ab (Tab. 6.3). Somit konnte aus diesen Versuchen eine

Herbizidtrennung als Folge hydrophober Wechselwirkungen und auf den hydrophoben Effekt zurückgeführt werden.

Enthielt die Waschlösung neben dem ionischen Zusatz (Puffer oder Salz) zusätzlich noch eine organische Phase, so sollten Templat-Adsorber-Wechselwirkungen differenzierter betrachtet werden [88;113]. Der Methanolanteil in der Waschlösung und die Atrazinlöslichkeit sind proportional zueinander. Mit steigendem Methanolanteil wurde der protische Charakter reduziert, so dass Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den funktionellen Monomeren und dem Templat weniger unterbunden wurden. Zusätzlich wurde durch die variierte Waschlösungszusammensetzung mit der wässrigen Phase der Puffergehalt (d.h. Einfluss auf den hydrophoben Effekt) geändert. Die Verwendung unterschiedlicher Methanol/Wasser-Gemische für den Waschvorgang zeigte eine zunächst abnehmende Waschwirkung bis zu einem Maximum an verbleibendem Atrazin auf der Membranoberfläche. Bei einem sehr hohen Methanolanteil wurde der Atrazingehalt fast vollständig heruntergewaschen. Da dieses Verhalten mit den chemischen Parametern (wie z.B. Wasserstoffbrücken, hydrophobe Wechselwirkungen) nicht erklärt werden konnte, wurden die physikalischen Eigenschaften der mobilen Phase näher betrachtet. Die Abhängigkeit des Atrazingehalts in der Waschlösung steht möglicherweise im Zusammenhang mit dem Strömungsverhalten in den Membranporen und korreliert somit mit der Viskositätsänderung des Methanol/Wasser-Gemisches. Mit variiertem Methanol/Wassergehalt veränderte sich die Viskosität der mobilen Phase. Ausgehend von reinem Wasser steigt die Viskosität in einem Methanol/Wasser-Gemisch bis zu 185% an [114]. Diese Viskositätsänderung hat Auswirkungen auf das Strömungsverhalten im Inneren der Membran und beeinflusst somit den Stoffübergang (s. Abb. 6.24). Die geringste Waschwirkung (etwa 40/60, v/v Methanol/Wasser) wurde bei der größten Viskosität beobachtet (Abb. 5.69, Abb. 5.70 und Abb. 5.72).

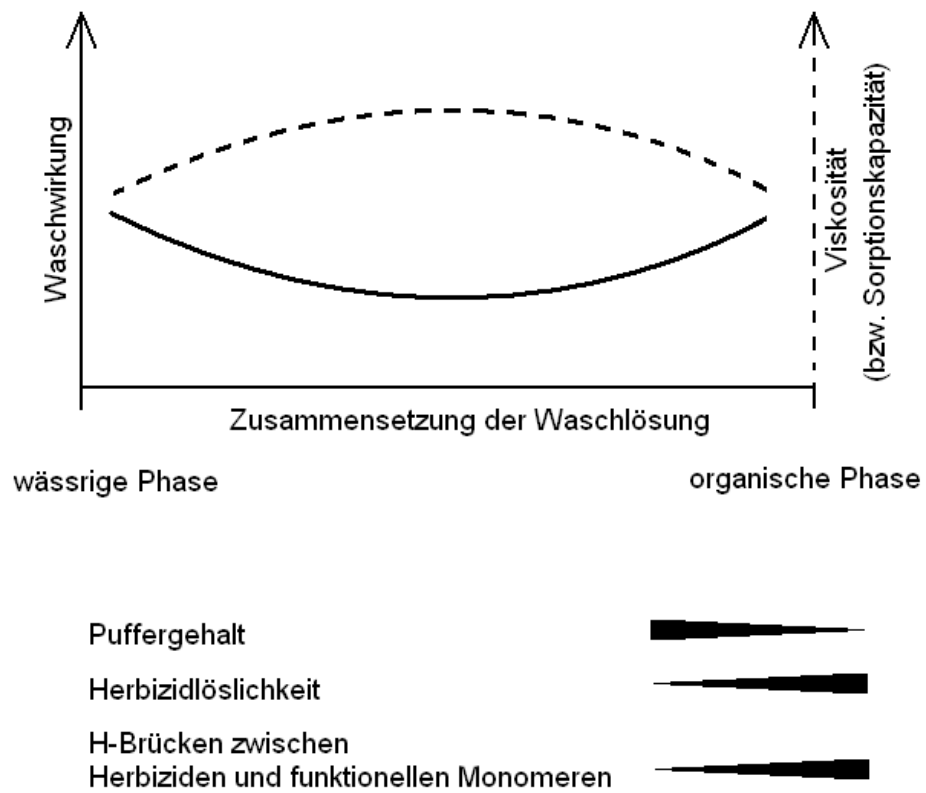


Abb. 6.24: Korrelation zwischen Waschwirkung und Viskosität in Abhängigkeit der Waschlösungszusammensetzung.

Unabhängig vom Druckabfall war der transmembrane Fluss in all diesen Versuchen konstant (\dot{V} : 10 mL/min). Bei einer mobilen Phase mit hoher Viskosität werden die Mikroporen schlechter (langsamer) durchströmt als bei einem Eluenten mit geringer Viskosität. Um einen mittleren transmembranen Fluss von 10 mL/min zu ermöglichen, sollte in den Makroporen in diesem Fall dann eine höhere Strömungsgeschwindigkeit sein. Daher wurden in dieser Zusammensetzung der Waschlösung vor allem die Mikroporen nicht mehr optimal durchströmt (Hagen-Poiseuille), worauf die geringere Waschwirkung zurückzuführen wäre.

Dieses Verhalten zeigte sich auch bei Sorptionsmessungen mit variiertem Methanol/Wassergehalt (Abb. 5.45). Sowohl die BLANK- als auch die MIP-Membran sorbierten mit steigendem Wassergehalt in der Sorptionslösung mehr Atrazin. Es deutete sich ein optimales Methanol/Wasser-Verhältnis von 40/60 (v/v) für beide Kompositmembranen durch die jeweilige höchste Atrazin-Kapazität an. Die größere Verweilzeit der mobilen Phase in den (für die Sorptionskapazität wichtigen) Mikroporen ermöglichte somit eine höhere Sorptionskapazität im Gegensatz zu mobilen Phasen mit geringerer Viskosität (vgl. Ergebnisse aus den Waschversuchen Tab. 5.52, Tab. 5.53 und Tab. 5.55).

Die primären Effekte wie z.B. Wasserstoffbrücken und hydrophobe Wechselwirkungen wurden im Fall von Methanol als organische Komponente wohlmöglich durch die starken Viskositätseffekte überlagert (Abb. 6.25).

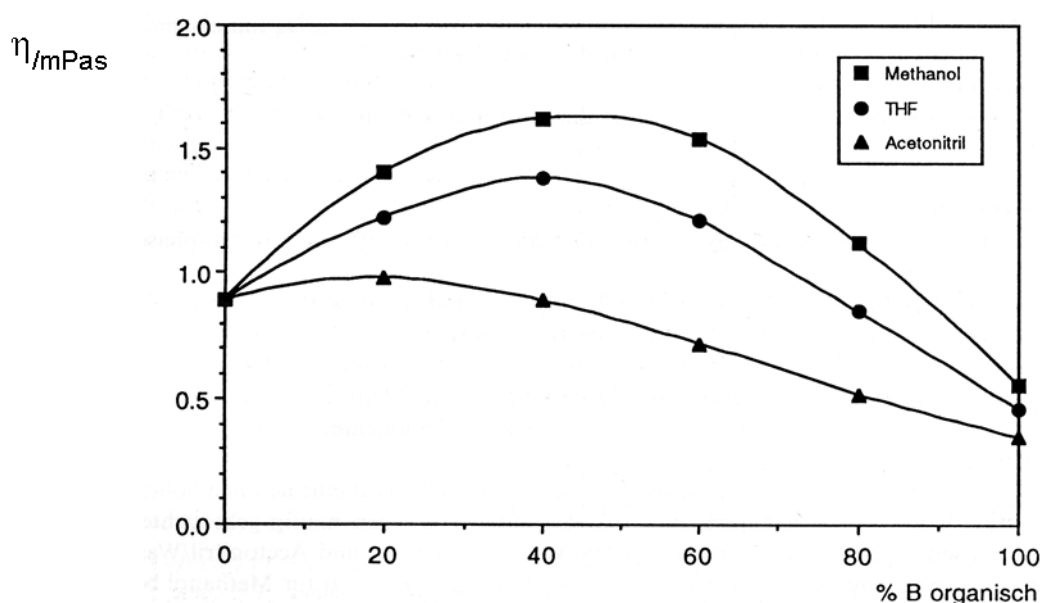


Abb. 6.25: Viskosität verschiedener Eluentenzusammensetzungen [114].

Acetonitril/Wasser-Gemische sind weniger viskositätsabhängig. Ausgehend von reinem Wasser sinkt die Viskosität in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch bis auf 40% [114]. Hier sollten die Monomer-Templat-Wechselwirkungen ungestört zu betrachten sein. Durch den Wechsel von Methanol zu Acetonitril wurde die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen weiter erhöht. So sollten auch in den Waschversuchen mit zunehmendem Acetonitrilanteil die Atrazinlöslichkeit und die Beiträge von Wasserstoffbrückenbindungen steigen. Gegenläufig dazu nehmen der hydrophobe Effekt und die hydrophoben Wechselwirkungen ab. Eine eindeutige Tendenz über die Waschwirkung in Abhängigkeit der Waschlösungszusammensetzung wurde nicht beobachtet. Generell wurde unabhängig von Waschlösungszusammensetzung von den BLANK-Membranen sehr viel mehr Atrazin heruntergewaschen (s. Abb. 5.73). Daher ist anzunehmen, dass das Atrazin an MIP-Membranen stärker gebunden war. Welche Bindungsarten dazu beitrugen, konnte nicht detailliert untersucht werden, da sich kein Mischungsverhältnis als optimal herausstellte, bei dem gezielt Templat-Adsorber-Wechselwirkungen “ausgeschaltet“ bzw. reduziert werden konnten. Wohlmöglich überlagern sich gegenläufige Effekte mit zunehmendem organischen Anteil in der Waschlösung, wie z.B. die steigende Löslichkeit in der Waschlösung und die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Templat und Funktionalschicht. Daher konnte die stärkere Atrazinbindung letztendlich nur auf die Anwesenheit der “Imprints“ in der MIP-Funktionalschicht zurückgeführt werden.

Sorptionsmessungen aus diesem Lösungsmittelgemisch konnten dieses Verhalten nicht bestätigen (Kap. 5.5.7). Die Atrazinbindung aus dem Acetonitril/Puffer-Gemisch (40/60, v/v) sollte zu einer vergleichbaren MIP-Spezifität führen wie bei deren Verwendung als Waschlösung. Während der herkömmlichen dynamischen Sorptionsmessung (\dot{V} : 10 mL/min) wurde eine inverse MIP-Spezifität beobachtet. Unter Gleichgewichtsbedingungen (kleinere Strömungsgeschwindigkeiten) nahm die Atrazin-Sorptionskapazität ab (Abb. 5.62). Es bedarf daher für die Unterbindung unspezifischer Templat-Adsorber-Wechselwirkungen einer anderen Zusammensetzung der mobilen Phase (d.h. weitere Messungen) als für die Waschbedingungen. Systematische Untersuchungen zur Optimierung wurden nicht durchgeführt. Da die Bindung aus der wässrigen Phase erfolgen sollte, blieb es bei der Variation des pH-Wertes und der Pufferkonzentration.

Die starke Erhöhung der Selektivität wurde nach dem Waschschrift mit dem Acetonitril/Puffer-Gemisch (40/60, v/v) beobachtet (s. Abb. 5.74). Der leichte Selektivitätsrückgang der BLANK-Membran kann durch den unterschiedlichen Oktan/Wasser-Verteilungskoeffizienten erklärt werden. Durch den hydrophoberen Charakter des Atrazins löst sich dieses besser in Acetonitril (organische Phase) als Simazin. Bei der geprägten Membran wurde Atrazin in den "Imprints" sehr stark gebunden, so dass unter identischen Waschbedingungen nun mehr Simazin von der Oberfläche heruntergewaschen wurde. Es wurde gezeigt, dass auf diese Weise sowohl die Sorptionskapazität als auch die MIP-Spezifität und -Selektivität im Vergleich zur unmodifizierten (und auch zur BLANK-) Membran sehr deutlich bis zu einem nahezu idealen Verhalten (Abb. 5.73 und Abb. 5.74) erhöht werden konnten.

Als Kontrollversuch konnte gezeigt werden, dass mit Methanol im dritten Schritt der Festphasenextraktion der Restgehalt an stärker gebundenem Atrazin zu eluieren war, und der Membranadsorber wieder für den nächsten Sorptionsschritt zur Verfügung stand (s. Abb. 5.75).

7 Schlussfolgerungen/Ausblick

Generell wurde mit dieser Arbeit ein neuer Syntheseweg für die Herstellung von MIP-Membranen beschrieben, über dessen Details bis zum heutigen Zeitpunkt noch nicht viel bekannt ist.

Es wurde ein allgemeines Verfahren zur UV-initiierten Präparation von MIP-Partikeln etabliert (s. Abb. 5.1). Dazu gehörte einerseits die Betrachtung von apparativen Einstellungen wie die Verwendung von geeigneten Reaktionsgefäßen, die sich in einem eigens dafür angefertigten Probenhalter befanden, in dem sie in einem definiertem Winkel zur Strahlungsquelle ausgerichtet waren. Andererseits wurden chemische Einflussgrößen untersucht. Die Monomermischungen befanden sich in einer Schutzgasatmosphäre. Die erhaltenen Polymermaterialien wurden vorgewaschen, extrahiert, getrocknet, gemörsert und fraktioniert. Die Evaluierung der Partikelpräparation erfolgte anhand der Phasenseparationszeitpunkte, der Quellung in verschiedenen Lösungsmitteln und der Porosität im getrockneten und gequollenen Zustand. Dabei wurde der Einfluss der verschiedenen Parameter wie das funktionelle Monomer, das Vernetzermomomer sowie das Lösungsmittel auf die Porenstruktur und die Quellung der Polymerpartikel studiert. An ausgewählten Fraktionen aus verschiedenen Ansätzen wurden mit Hilfe von BET- und Quellungsmessungen (trotz methodischer Einschränkungen aufgrund anisotroper Partikel) reproduzierbare Eigenschaften gefunden, woraus auf reproduzierbare Präparationsbedingungen geschlossen werden konnte. Die Quellung einzelner Partikel unter dem Mikroskop konnte nicht beobachtet werden. Mit abnehmendem Flüssigkeitsgehalt aggregierten die Partikel, was eine Beobachtung der Quellung unmöglich machte. Aus den Beobachtungen der Partikelpräparation (s. Abb. 5.1) ergaben sich weitere Schlussfolgerungen. Entweder sollten die Partikel vor dem Trockensieben gequollen und wieder (schonend, Vermeidung von Agglomeration) getrocknet oder gleich nass gesiebt werden. Eine Untersuchung des Reaktionsverlaufes mit Hilfe von Raman- oder NMR-Spektroskopie, um daraus eine genaue Zusammensetzung der MIP-Partikel bestimmen zu können, könnte in der Weiterführung der Arbeiten von großem Nutzen sein. Eine Bestimmung der Zusammensetzung der äußeren Oberfläche mit Hilfe von XPS-Messungen könnte für die Beurteilung der Herbizid-Polymerwechselwirkungen hilfreich sein.

Die reproduzierbare Präparation von Dünnschicht MIPs (s. Abb. 5.6) aus der gleichen Zusammensetzung der Monomermischung wie für die Präparation der MIP-Partikel konnte ebenfalls gewährleistet werden. Unter identischen Reaktionsbedingungen gelang die Einstellung des Funktionalisierungsgrades (Funktionalschichtdicke) und der Atrazin-Sorptionskapazität durch die Reaktionszeit mit Schwankungen von weniger als 10%. Mit Hilfe von basischen Farbstoffmolekülen konnten die Carboxylgruppen der Funktionalsschicht, offensichtlich aufgrund sterischer Hinderung, nicht quantitativ bestimmt werden. Als Alternative wurde eine semiquantitative Carboxylgruppenbestimmung mittels Säure-Base-Titrationen angewendet. Da der Carboxylgruppengehalt auf der Membranoberfläche sehr gering war, könnte eine verbesserte Quantifizierung durch die Verwendung größerer Membranproben und damit Erhöhung der zu bestimmenden Carboxylgruppen erzielt werden.

Die Affinitäten der verschiedenen Herbizide zu einer hydrophoben stationären Phase wurde mit einer C-18 RP Säule und der HPLC bestimmt. Die Oktan/Wasser-Verteilungskoeffizienten korrelierten mit den experimentell ermittelten Retentionszeiten. Die Komplexbildungskonstanten zwischen Atrazin mit zwei verschiedenen funktionellen Monomeren sollten mit NMR-Titrationen bestimmt werden. Es konnten jedoch trotz mehrfacher Wiederholung im ^1H -NMR-Spektrum keine Verschiebung der für die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen in Frage kommenden Protonen beobachtet werden. Daher wurde auf die Ergebnisse der Arbeitsgruppe Piletsky bei der Computersimulation von Templat-Monomer-Wechselwirkungen zurückgegriffen und die funktionellen Monomere Methacrylsäure und Itaconsäure verwendet.

Anhand der Gestalt der Durchbruchs- und Verweilzeitkurven sollten Aussagen über das Strömungsverhalten des transmembranen Flusses getroffen werden. Jedoch war das Volumenverhältnis (Porenvolumen der Membran/Volumen der HPLC-Kapillaren) zu klein, um signifikante Unterschiede erkennen zu können. Die Verwendung einer Mikro-HPLC könnte dieses Problem beseitigen.

Die Ergebnisse zur Festphasenextraktion mit Kompositmembranen zeigten eine gute Reproduzierbarkeit. Lediglich die Versuche zur Atrazinbindung aus dem Acetonitril/Puffer-Gemisch (40/60, v/v) sollten mit Vorsicht betrachtet werden. Die Langzeitsorptionen (24 h) gingen aus einer Einzelmessung hervor, so dass keine Aussagen über die Reproduzierbarkeit getroffen werden konnten. Die Reduzierung der Sorptionskapazität von einer Minute zu zwei Stunden Verweilzeit kann auch als nicht signifikant betrachtet werden. D.h. die

Sorptionskapazität war bei sehr kurzen Verweilzeiten auf dem gleichen Niveau der Gleichgewichtssorption (2 h).

Bei der Verwendung von Partikeln in der Festphasenextraktion konnten unter Zuhilfenahme der geeigneten Apparatur (s. Kap. 4.4.6) ebenfalls zufriedenstellende Reproduzierbarkeiten beobachtet werden.

Der Imprinting-Effekt (MIP-Spezifität) ließ sich nach Optimierung einer Polymerzusammensetzung sowohl bei den MIP-Partikeln und auch bei den Dünnschicht-MIPs beobachten. Es konnten daher Rückschlüsse von MIP-Partikeln auf Dünnschicht-MIPs geschlossen werden. Die pK_s -Wert-Messungen und Messungen mit einer umgebungsspezifischen fluoreszierenden Verbindung waren mit methodischen Fehlern behaftet. Daher wurde deren Interpretation weniger stark gewichtet.

Der Partikel- Dünnschicht-MIP-Vergleich aus den Versuchen der Festphasenextraktion brachte eine deutliche größere Sorptionskapazität der Dünnschicht-MIPs hervor. Allerdings wurden (bzw. sollen für zukünftige SPE-Versuche) die Partikel bezüglich ihrer Siebfraction und Quellung charakterisiert, so dass das Zwischenkornvolumen, die Porosität im gequollenem Zustand und die Porendiffusion so weit wie möglich bekannt waren. Somit sollte der systematische Fehler beim Vergleich mit Dünnschicht-MIPs so gering wie möglich gehalten werden.

Mit Dünnschicht-MIP-Kompositmembranen wurde die Kinetik der Sorption (bzw. des Waschschriffs), d.h. der Einfluss der Filtrationsgeschwindigkeit auf die Sorptionskapazität untersucht. Des Weiteren wurden Sorptionsexperimente unter Variation von Lösungsmittelpolarität, pH-Wert sowie Ionenstärke durchgeführt. Die Ergebnisse dienen der Optimierung der Eigenschaften und Regenerationsbedingungen für die Festphasenextraktion mit MIP-Membranen, mit denen das Verständnis zwischen Struktur und Bindung aufgeklärt wurde. Wesentliche Faktoren für die Leistungsfähigkeit von MIP-Materialien sind das Zusammenspiel von hydrophoben und polaren Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen der MIP-Schicht und dem Templatmolekül sowie die Quellung und die strukturelle Stabilität der MIP-Schicht. Diese Faktoren werden vom Lösungsmittel bestimmt.

Mit Dünnschicht-MIP-Kompositmembranen aus geeigneten Reaktionsmischungen wurden im Vergleich zur unmodifizierten Basismembran bis zehnfach höhere Bindungskapazitäten erhalten. Der Prägeeffekt war bereits während des Bindungsschrittes deutlich zu erkennen. Die Wahl einer an die Affinität der "Imprints" für die Zielsubstanz angepassten

Lösungsmittelzusammensetzung für den Waschschrift ist entscheidend für die Maximierung von MIP-Spezifität und -Selektivität. Unter optimalen Bedingungen können substanzspezifische und hochselektive Trennung mit hoher Geschwindigkeit realisiert werden.

Die entwickelten Materialien können direkt für die Probenvorbereitung (selektive Anreicherung), insbesondere aus großen Volumina von Wasser oder wässrigen Lösungen, vor einer analytischen Bestimmung im Spurenbereich eingesetzt werden. Für Realproben müssen mögliche Einflüsse der Matrix noch untersucht werden. Auch eine Dekontamination von Wasser oder wässrigen Lösungen erscheint möglich. Dies sollte insbesondere in solchen Fällen von Interesse sein, wo eine Membranfiltration ohnehin bereits eingesetzt wird. Durch eine an die Kontamination angepasste Bindungskapazität der Membranadsorber ist auch eine quantitative Abreicherung möglich. Eine Regeneration der Membranen sowie die wiederholte Verwendung sind in allen Fällen möglich.

Eine Anpassung an andere Zielmoleküle ist durch die Wahl der Komponenten und Bedingungen für die MIP-Synthese möglich.

8 Literaturverzeichnis

- [1] G. Wulff, *Angew. Chem.* **107** (1995) 1958.
- [2] B. Sellergren, *Trends Anal. Chem.* **18** (1999) 164.
- [3] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
- [4] L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.* **62** (1940) 2643.
- [5] G. Wulff, A. Sarhan, *Tetrahedron Lett.* (1973) 4329.
- [6] G. Wulff, A. Sarhan, *Angew. Chem.* **84** (1972) 364.
- [7] G. Wulff, *Polymeric Reagents and Catalysts*, ACS Symp. Ser. **308** (1986) 186.
- [8] G. Wulff, A. Sarhan: *Chemical Approaches to Understanding Enzyme Catalysts*. Elsevier, Amsterdam, 1982, S. 106.
- [9] G. Wulff, W. Dederichs: *Affinity Chromatography and Related Techniques*. Elsevier, Amsterdam, 1982, S. 207.
- [10] G. Wulff, M. Minarik: *Chromatographic Chiral Separations*. Elsevier, New York, 1988, S. 15.
- [11] I. Ferrer, F. Lanza, A. Tolokan, V. Horvath, B. Sellergren, Y. Horvai, and D. Barcelo, *Anal. Chem.* **72** (2000) 3934.
- [12] G. Wulff, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 2093.
- [13] S. Mallik, S. D. Plunkett, *New J. Chem.* **106** (1994) 2456.
- [14] M. C. Hennion, *J. Chromatogr. A* **856** (1999) 3.
- [15] N. Perez, C. Alexander, E. N. Vulfson, Surface imprinting of microorganisms, in *Molecularly imprinted Polymers* (Ed: B. Sellergren), Elsevier, Amsterdam, 2001, S. 295.
- [16] G. Wulff, W. Vesper, R. Grobe-Einsler, A. Sarhan, *Makromol. Chem.* **178** (1977) 2799.
- [17] R. Arshady, K. Mosbach, *Macromol. Chem.* **182** (1981) 687.
- [18] G. Vlatakis, L. I. Anderson, R. Muller, K. Mosbach, *Nature* **361** (1993) 645.
- [19] D. A. Spivak, Selectivity in molecularly imprinted matrices, in *Molecularly imprinted materials, Science and Technology* (Eds.: M. Yan, O. Ramström), Marcel Dekker, Inc., New York 2005, S. 399.
- [20] G. Wulff, E. Lohmar, *Isr. J. Chem.* **18** (1979) 279.
- [21] C. Baggiani, G. Giraudi, C. Giovannoli, F. Trotta, A. Vanni, *J. Chromatogr. A* **883** (2000) 119.

- [22] C. Baggiani, G. Giraudi, C. Giovannoli, C. Tozzi, L. Anfossi, *Analytica Chimica Acta*, **504** (2003) 1.
- [23] M. Komiyama, T. Takeuchi, T. Mukawa, H. Asanuma, *Molecular Imprinting*, VCH, Weinheim 2003, S. 50.
- [24] H. S. Andersson, J. G. Karlsson, S. A. Piletsky, A.-C. Koch-Schmidt, K. Mosbach, I. A. Nicholls, *J. Chromatogr. A* **848** (1999) 39.
- [25] M. Komiyama, T. Takeuchi, T. Mukawa, H. Asanuma, *Molecular Imprinting*, VCH, Weinheim 2003, S. 67.
- [26] B. Sellergren, M. Lepistö, K. Mosbach, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5853.
- [27] I. Cianella, M. Lotierzo, S. A. Piletsky, I. E. Tothill, *Anal. Chem.* **74** (2002) 1288.
- [28] S. A. Piletsky, K. Karim, E. V. Piletska, A. P. F. Turner, C. J. Day, K. W. Freebairn, C. Legge, *Analyst* **126** (2001) 1826.
- [29] G. Wulff, R. Kemmerer, J. Vietmeier, H.-G. Poll, *Nouv. J. Chim.* **6** (1982) 681.
- [30] B. Sellergren, *Makromol. Chem.* **190** (1989) 2703.
- [31] F. Lanza, B. Sellergren, *Macromol. Rapid Commun.* **25** (2004) 59.
- [32] A. Guyot, *Synthesis and Separations using Functional Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1989, S. 1.
- [33] M. Kempe, K. Mosbach, *Anal. Lett.* **24** (1991) 1137.
- [34] H. Kempe, M. Kempe, *Macromol. Rapid. Commun.* **25** (2004) 315.
- [35] L. Ye, R. Weiss, K. Mosbach, *Macromolecules* **33** (2000) 8239.
- [36] L. Ye, P.A.G. Cormack, K. Mosbach, *Anal. Chim. Acta.* **187** (2001) 435.
- [37] D. Vaihinger, K. Landfester, I. Kräuter, H. Brunner, G. E. M. Tovar, *Macromol. Chem. Phys.* **203** (2002) 1965.
- [38] B. Sellergren *J. Chromatogr. A* **673** (1994) 133.
- [39] L. Ye, P.A.G. Cormack, K. Mosbach, *Anal. Commun.* **36** (1999) 35.
- [40] Y. Koide, H. Senba, H. Shosenji, M. Maeda, M. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69** (1996) 125.
- [41] J. Matsui, M. Okada, M. Tsuruoka, T. Takeuchi, *Anal. Commun.* **34** (1997) 85.
- [42] J. Matsui, K. Fujiwara, S. Ugata, T. Takeuchi, *J. Chromatogr. A* **889** (2000) 25.
- [43] J. P. Lai, X. Y. Lu, C. Y. Lu, H. F. Ju, X. W. He, *Anal. Chim. Acta.* **442** (2001) 105.
- [44] J. P. Lai, X. F. Cao, X. L. Wang, X. W. He, *Anal. Bioanal. Chem.* **372** (2002) 391.
- [45] A.G. Mayes, K. Mosbach, *Anal. Chem.* **68** (1996) 3769.
- [46] J-P. Lai, X-F. Cao, X-L. Wang, X-W. He, *Anal. Bioanal. Chem.* **372** (2002) 391.

- [47] Q. Fu, H. Sanbe, C. Kagagwa, K-K. Kunimoto, J. Haginaka, *Anal. Chem.* **75** (2003) 191.
- [48] J. Wang, P.A.G. Cormack, D.C. Sherrington, H. Khoshdel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 5336.
- [49] K. Hosoya, K. Yoshizako, N. Tanaka, K. Kimata, T. Araki, J. Haginaka, *Chem. Lett.* (1994) 1437.
- [50] N. Pérez-Moral, A. G. Mayes, *Anal. Chim. Acta.* **504** (2003) 15.
- [51] S. R. Carter, S. Rimmer, *Adv. Funct. Mater.* **6** (2004) 14.
- [52] M. Quagila, E. De Lorentzi, B. Sellergren, *Electrophoresis* **24** (2003) 952.
- [53] D. C. Sherrington, *Chem. Commun.* (1988) 2275.
- [54] J. Seidel, J. Malinsky, K. Dusek, W. Heitz, *Adv. Polym. Sci.* **5** (1967) 11.
- [55] C. Viklund, F. Svec, J. M. J. Fréchet, K. Irgum, *Chem. Mater.* **8** (1996) 744.
- [56] A. Guyot, M. Bartholin, *Polym. Sci.* **8** (1982) 277.
- [57] F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Anal. Chem.* **64** (1992) 820.
- [58] F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **7** (1995) 707.
- [59] F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **28** (1995) 7580.
- [60] C. Yu, M. Xu, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **40** (2002) 755.
- [61] F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 34.
- [62] E. C. Peters, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1898.
- [63] B. P. Santora, M. R. Gagne, K. G. Moloy, N. S. Radu, *Macromolecules* **34** (2001) 358.
- [64] T. Kobayashi, H. Y. Wang, *Langmuir* **12** (1996) 4850.
- [65] S. A. Piletsky, T. L. Panasyuk, E. V. Piletskaya, I. A. Nicholls, M. Ulbricht, *J. Membr. Sci.* **157** (1999) 263.
- [66] S. A. Piletsky, E. V. Piletsaya, A. V. Elgersma, K. Yano, I. Karube, Y. P. Parhometz, A. V. El'skaya, *Biosens. Bioelectron.* **10** (1995) 959.
- [67] M. Yoshikawa, J. Izumi, T. Kitao, S. Koya, S. Sakamoto, *J. Membr. Sci.* **108** (1995) 171.
- [68] J. M. Hong, P. E. Anderson, J. Qian, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **10** (1998) 1029.
- [69] M. Ulbricht, R. Malaisamy, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 1487.
- [70] M. Komiyama, T. Takeuchi, T. Mukawa, H. Asanuma, *Molecular Imprinting*, VCH, Weinheim, 2003, S. 120.
- [71] D K. Roper, E. N. Lightfoot, *J. Chromatogr. A* **702** (1995) 3.

- [72] K. Haupt, K. Mosbach, *Chem. Rev.* **100** (2000) 2495.
- [73] M. Ulbricht, Molecularly imprinted polymer films and membranes, in *Molecularly imprinted materials, Science and Technology* (Eds.: M. Yan, O. Ramström), Marcel Dekker, Inc., New York 2005, S 455ff.
- [74] M. Yoshikawa, J. Izumi, T. Kitao, *Macromolecules* **29** (1996) 8197.
- [75] H. Y. Wang, T. Kobayashi, N. Fujii, *Langmuir* **13** (1997) 5396.
- [76] R. Malaisamy, M. Ulbricht, *J. Membr. Sci.* **217** (2003) 207.
- [77] M. Ulbricht, *J. Chromatogr. B* **804** (2004) 113.
- [78] V. Kochkodan, W. Weigel, M. Ulbricht, *Analyst* **126** (2001) 803.
- [79] H. Y. Wang, T. Kobayashi, N. Fujii, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **70** (1997) 355.
- [80] S. A. Piletsky, H. Matuschewski, U. Schedler, A. Wilpert, E. V. Piletskaya, T. A. Thiele, M. Ulbricht, *Macromolecules* **33** (2000) 3092.
- [81] T. A. Sergeyeva, H. Matuschewski, S. A. Piletsky, J. Bendig, U. Schedler, M. Ulbricht, *J. Chromatogr. A* **907** (2001) 89.
- [82] M. Ulbricht, M. Belter, U. Langenhagen, F. Schneider, *Desalination* **149** (2002) 293.
- [83] C. Baggiani, L. Anfossi, C. Giovannoli, C. Tozzi, *Talanta* **62** (2004) 1029.
- [84] M. Han, R. Kane, M. Goto, G. Belfort, *Macromolecules* **36** (2003) 4472.
- [85] C. Dauwe, B. Sellergren, *J. Chromatography A* **753** 15 (1996) 191.
- [86] P. Szabelski, B. Sellergren, *J. Chromatogr. A* **964** (2002) 99.
- [87] Y. Chen, M. Kele, B. Sellergren, *J. Chromatogr.* **927** (2001) 1.
- [88] T. Pap, V. Horváth, A. Tolokán, G. Horvai, B. Sellergren, *J. Chromatogr. A* **973** (2002) 1.
- [89] F. Chapuis, V. Pichon, F. Lanza, S. Sellergren, M.-C. Hennion, *J. Chromatogr. A* **999** (2003) 23.
- [90] Ch. Geismann, Diplomarbeit: *Schaltbare Porenmembranen durch „intelligente“ Polymersysteme*, Universität Duisburg-Essen, 2003.
- [91] W. R. A. Vauck, H. A. Müller, *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*, 9. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1992, S. 340.
- [92] S. Stechemesser, Dissertation: *Quell- und Transportverhalten von thermosensitiven Hydrogelen*, Bielefeld, 2000.
- [93] H. Borchering, H. G. Hicke, D. Jorcke, M. Ulbricht, *Ann. NY Acad. Sci.* **984** (2003) 470.
- [94] R. Bartzatt, *J. Biochem. Biophys. Methods* **47** (2001) 189.

- [95] S. A. Piletsky, R. M. Day, B. Chen, S. Subrahmanyam, E. V. Piletska, and A. P. F. Turner, Rational design of MIPs using computational approach, PCT/GB01/00324
- [96] F. Schneider, Diplomarbeit: *Synthese und Charakterisierung von molekular geprägten Polymeren für die Festphasenextraktion*, Universität Essen, 2002.
- [97] M. Ulbricht, Molecularly imprinted polymer films and membranes, in *Molecularly imprinted materials, Science and Technology* (Eds.: M. Yan, O. Ramström), Marcel Dekker, Inc., New York 2005, S. 479.
- [98] M. Kempe, K. Mosbach, *Anal. Lett.* **24**, (1991) 1137.
- [99] M. Glad, P. Reinholdsson, K. Mosbach, *Reactive Polymers* **25** (1995) 47.
- [100] O. Okay, *Prog. Polym. Sci.* **25** (2000) 711.
- [101] Polymer Handbook, 4. Edition, J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke (Editors), John Wiley & Sons Inc., NY, Weinheim, Brisbane, Singapur, Toronto, 1999.
- [102] M. Ulbricht, Habilitationsschrift: *Variation von Struktur und Funktion polymerer Porenmembranen durch gezielte chemische Oberflächenmodifizierungen*, Humboldt-Universität zu Berlin, 1996, S. 79.
- [103] T. A. Sergeeva, S. A. Piletsky, E. V. Piletska, O. O. Brovko, L. V. Karabanova, L. M. Sergeeva, A. V. El'skaya, A. P. F. Turner, *Macromolecules* **36** (2003) 7352.
- [104] Ph. Schmitt, A. W. Garrison, D. Freitag, A. Kettrup, *J. Chromatogr. A* **723** (1996) 169.
- [105] PhysProp Database: www.syrres.com/esc/physdemo.htm
- [106] F. Schneider, S. A. Piletsky, E. Piletska, A. Guerreiro, M. Ulbricht, *J. Appl. Polym. Sci.* (2005), im Druck.
- [107] D. A. Spivak, Selectivity in molecularly imprinted matrices, in *Molecularly imprinted materials, Science and Technology* (Eds.: M. Yan, O. Ramström), Marcel Dekker, Inc., New York 2005, S. 410.
- [108] H. Sheng, Y. Mei, X. Wen, *Chinese Chemical Letters* Vol. **14**, No. 9 (2003) 979.
- [109] B. Sellergren, K. J. Shea, *J. Chromatogr. A* **654**, 17 (1993).
- [110] A. Merkli, J. Heller, C. Tabatabay, R. Gurny, *Journal of Controlled Release* **33** (1995) 415.
- [111] D. R. Lide, *Handbook of chemistry & physics*, 77th edition (1996-97).
- [112] Y. Kato, K. Nakamura, T. Kitamura, T. Tsuda, M. Hasegawa, H. Sasaki, *J. of Chromatogr.* **1-2** (2004) 101.
- [113] B. Dirion, Z. Cobb, E. Schillinger, L. I. Andersson, B. Sellergren, *J. Amer. Chem. Soc.* **125** (2003) 15101.

-
- [114] J.W. Dolan, L.R. Snyder, *Troubleshooting LC Systems*, Humana Press, Clifton (1989)
S. 85.

9 Anhang

9.1 Ergänzung zum Kap. 5.1.2

Tab. 9.1: Retentionszeiten im Methanol/Puffer-Eluenten (Acetonitril/Puffer), 0,1 M Glycin pH 3,0 (40/60, v/v).

	t MeOH/Puffer (min)	t MeCN/Puffer (min)
Aceton	3,442 (3,269)	3,307 (3,422)
Atrazin	8,790	14,166
Desmetryn	7,343	8,930
Simazin	5,360	8,623

9.2 Ergänzung zum Kap. 5.2

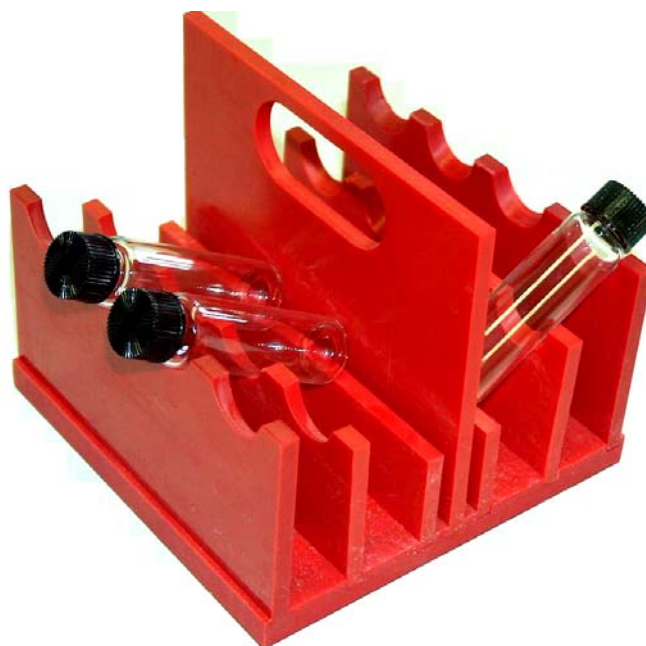


Abb. 9.1: Probenhalter für die Partikelpräparation.

9.3 Ergänzung zum Kap. 5.2.4

Tab. 9.2: Ergänzung zu Tab. 5.7. Spezifische Oberfläche als Funktion der Partikelgrößenverteilung unterschiedlicher Polymerzusammensetzungen (MAA, AMPS oder IA, MBAA, MeOH).

Partikelgrößenverteilung (µm)		Spezifische Oberfläche (m ² /g)		
		MAA	AMPS	IA
> 479	BLANK	69,0	0,8	23,4
	MIP	56,1	n. b.	24,8
478-365	BLANK	68,9	1,9	23,6
	MIP	52,8	n. b.	25,0
364-268	BLANK	62,5	1,8	23,3
	MIP	41,7	n. b.	n. b.
267-196	BLANK	71,2	1,2	22,3
	MIP	58,9	1,1	n. b.
< 195	BLANK	67,6	2,1	23,2
	MIP	49,3	1,5	24,6

9.4 Ergänzung zum Kap. 5.2.5

Tab. 9.3: Porenvolumina in Abhängigkeit der Porenradienverteilung (Mittelwerte aus den Rohdaten).

d _{Pore} (nm)	V _{Pore} (mL/mg)	Anteil (%)
< 6	14,3 ± 0,7	13,0 ± 0,6
6 – 8	6,8 ± 0,2	6,2 ± 0,2
8 – 10	5,4 ± 0,1	4,9 ± 0,1
10 – 12	5,4 ± 0,0	4,9 ± 0,0
12 – 16	7,1 ± 0,1	6,5 ± 0,1
16 – 20	7,4 ± 0,2	6,7 ± 0,2
20 – 80	41,5 ± 1,8	37,6 ± 1,7
> 80	22,3 ± 3,5	20,3 ± 3,2

Tab. 9.4: Ergänzung zu Tab. 5.8. Porenvolumen im trockenen Zustand (von Porenradien < 6 nm) unterschiedlicher Polymere (MAA, AMPS oder IA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Polymerpartikelgröße.

Partikelgrößenverteilung (μm)		Porenvolumen (mL/mg)		
		MAA	AMPS	IA
> 479	BLANK	16,4	0,5	7,4
	MIP	15,2	n. b.	7,9
478-365	BLANK	18,0	4,0	7,5
	MIP	13,5	n. b.	7,9
364-268	BLANK	18,0	0,9	7,8
	MIP	9,9	n. b.	n. b.
267-196	BLANK	21,3	2,2	7,8
	MIP	15,5	1,7	n. b.
< 195	BLANK	16,8	0,9	8,0
	MIP	10,9	1,2	10,3

9.5 Ergänzung zum Kap. 5.2.6

Tab. 9.5: Ergänzung zu Tab. 5.9. Lösungsmittelaufnahme ermittelt durch Differenzwägungen eines Polymers (IA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Polymerpartikelgröße.

Partikelgrößen- verteilung (μm)	Lösungsmittelaufnahme (%)				
	H ₂ O	MeOH	DMF	MeCN	CH ₂ Cl ₂
> 479	42 \pm 0	48 \pm 8	54 \pm 5	47 \pm 3	25 \pm 5
478-365	44 \pm 1	49 \pm 0	52 \pm 7	28 \pm 2	49 \pm 1
364-268	34 \pm 3	40 \pm 5	40 \pm 3	26 \pm 4	17 \pm 4
267-196	33 \pm 6	37 \pm 3	39 \pm 0	32 \pm 2	13 \pm 0
< 195	28 \pm 1	41 \pm 5	32 \pm 0	29 \pm 5	12 \pm 2

Tab. 9.6: Ergänzung zu Tab. 5.10. Volumenquellung ermittelt durch Volumendifferenzmessungen eines Polymers (IA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Polymerpartikelgröße.

Partikelgrößen- verteilung (µm)	Volumenquellung (%)				
	H ₂ O	MeOH	DMF	MeCN	CH ₂ Cl ₂
> 479	15 ± 0	18 ± 4	20 ± 7	5 ± 0	20 ± 0
478-365	15 ± 7	18 ± 4	13 ± 4	8 ± 4	25 ± 7
364-268	18 ± 4	10 ± 0	15 ± 0	0	20 ± 7
267-196	10 ± 0	5 ± 0	10 ± 0	0	18 ± 4
< 195	5 ± 0	10 ± 0	5 ± 0	0	5 ± 0

Tab. 9.7: Ergänzung zu Tab. 5.11. Porenvolumen im gequollenen Zustand des IA, MBAA Polymers in Abhängigkeit der Polymerpartikelgröße und vom Lösungsmittel.

Partikelgrößen- verteilung (µm)	Porenvolumen (mL/g)				
	H ₂ O	MeOH	DMF	MeCN	CH ₂ Cl ₂
> 479	4,0 ± 0,1	4,3 ± 0,8	4,7 ± 0,4	6,1 ± 0,3	1,2 ± 0,0
478-365	4,2 ± 0,7	4,6 ± 0,7	5,6 ± 0,4	5,9 ± 0,8	1,1 ± 0,0
364-268	2,7 ± 0,1	5,1 ± 0,2	3,9 ± 0,1	4,6 ± 0,4	-
267-196	3,7 ± 0,0	5,0 ± 0,3	4,6 ± 0,1	5,2 ± 0,3	-
< 195	4,0 ± 0,5	5,3 ± 1,5	5,0 ± 0,3	5,0 ± 0,0	1,2 ± 0,4

Tab. 9.8: Lösungsmittelaufnahme ermittelt durch Differenzwägungen eines Polymers (MAA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Polymerpartikelgröße.

Partikelgrößen- verteilung (μm)		Lösungsmittelaufnahme (%)				
		H ₂ O	MeOH	DMF	MeCN	CH ₂ Cl ₂
> 479	BLANK	120 \pm 12	117 \pm 11	104 \pm 9	57 \pm 9	100 \pm 11
	MIP	50 \pm 5	51 \pm 14	22 \pm 2	45 \pm 4	57 \pm 4
478-365	BLANK	49 \pm 5	62 \pm 13	63 \pm 4	41 \pm 3	50 \pm 4
	MIP	43 \pm 9	43 \pm 9	39 \pm 3	12 \pm 4	48 \pm 10
364-268	BLANK	74 \pm 8	65 \pm 7	69 \pm 13	37 \pm 8	31 \pm 5
	MIP	68 \pm 11	79 \pm 8	41 \pm 6	23 \pm 3	82 \pm 40
267-196	BLANK	43 \pm 7	52 \pm 5	45 \pm 6	25 \pm 4	20 \pm 1
	MIP	36 \pm 7	31 \pm 9	17 \pm 4	2 \pm 2	41 \pm 1
< 195	BLANK	76 \pm 12	84 \pm 7	77 \pm 2	44 \pm 6	28 \pm 2
	MIP	39 \pm 0	31 \pm 1	25 \pm 17	0 \pm 0	38 \pm 27

Tab. 9.9: Volumenquellung ermittelt durch Volumendifferenzmessungen eines Polymers (MAA, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Polymerpartikelgröße.

Partikelgrößen- verteilung (μm)		Volumenquellung (%)				
		H ₂ O	MeOH	DMF	MeCN	CH ₂ Cl ₂
> 479	BLANK	49 \pm 3	49 \pm 7	25 \pm 0	15 \pm 6	29 \pm 6
	MIP	45 \pm 18	37 \pm 5	23 \pm 4	10 \pm 0	55 \pm 7
478-365	BLANK	21 \pm 6	15 \pm 0	15 \pm 0	9 \pm 3	50 \pm 17
	MIP	30 \pm 0	28 \pm 7	30 \pm 0	13 \pm 0	30 \pm 14
364-268	BLANK	30 \pm 10	35 \pm 4	40 \pm 0	21 \pm 3	50 \pm 0
	MIP	22 \pm 12	50 \pm 0	27 \pm 19	20 \pm 0	50 \pm 0
267-196	BLANK	24 \pm 3	15 \pm 4	20 \pm 4	11 \pm 5	56 \pm 5
	MIP	10 \pm 0	20 \pm 0	5 \pm 0	0	63 \pm 4
< 195	BLANK	32 \pm 3	40 \pm 4	30 \pm 4	16 \pm 5	58 \pm 3
	MIP	0	5 \pm 0	9 \pm 6	0	25 \pm 18

Tab. 9.10: Porenvolumen im gequollenen Zustand des MAA, MBAA Polymers in Abhängigkeit der Polymerpartikelgröße und vom Lösungsmittel.

Partikelgrößen- verteilung (μm)		Porenvolumen (mL/g)				
		H ₂ O	MeOH	DMF	MeCN	CH ₂ Cl ₂
> 479	BLANK	4,6 \pm 0,3	4,5 \pm 0,2	4,8 \pm 0,7	4,5 \pm 0,3	-
	MIP	2,3 \pm 0,8	1,8 \pm 0,6	4,3 \pm 0,3	4,3 \pm 0,7	4,7 \pm 0,9
478-365	BLANK	5,6 \pm 0,5	5,6 \pm 0,8	7,0 \pm 0,3	4,2 \pm 0,6	-
	MIP	1,8 \pm 1,1	2,4 \pm 0,1	2,4 \pm 1,0	3,4 \pm 0,2	2,1 \pm 0,1
364-268	BLANK	4,6 \pm 0,7	2,6 \pm 0,3	5,2 \pm 0,5	2,0 \pm 0,2	-
	MIP	4,2 \pm 0,8	2,7 \pm 0,6	2,4 \pm 0,5	1,4 \pm 0,5	-
267-196	BLANK	3,8 \pm 0,2	4,7 \pm 0,8	5,5 \pm 0	3,4 \pm 0,1	-
	MIP	2,2 \pm 0,5	1,5 \pm 0,5	3,7 \pm 0,5	1,4 \pm 0,4	-
< 195	BLANK	5,0 \pm 0,2	3,3 \pm 0,1	4,1 \pm 0	3,5 \pm 0	0,7 \pm 0
	MIP	3,7 \pm 0,3	3,3 \pm 0,4	3,5 \pm 0,2	2,1 \pm 0,3	-

Tab. 9.11: Lösungsmittelaufnahme ermittelt durch Differenzwägungen eines Polymers (AMPS, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Polymerpartikelgröße.

Partikelgrößen- verteilung (μm)		Lösungsmittelaufnahme (%)				
		H ₂ O	MeOH	DMF	MeCN	CH ₂ Cl ₂
> 479		66 \pm 5	56 \pm 1	26 \pm 5	19 \pm 7	13 \pm 5
364-268		109 \pm 6	34 \pm 2	7 \pm 0	6 \pm 1	2 \pm 0
< 195		80 \pm 2	54 \pm 2	52 \pm 2	29 \pm 2	18 \pm 7

Tab. 9.12: Volumenquellung ermittelt durch Volumendifferenzmessungen eines Polymers (AMPS, MBAA, MeOH) in Abhängigkeit der Polymerpartikelgröße.

Partikelgrößen- verteilung (μm)	Volumenquellung (%)				
	H ₂ O	MeOH	DMF	MeCN	CH ₂ Cl ₂
> 479	40 \pm 0	40 \pm 0	8 \pm 4	5 \pm 0	5 \pm 0
364-268	38 \pm 4	30 \pm 0	5 \pm 0	8 \pm 4	5 \pm 0
< 195	48 \pm 4	35 \pm 7	23 \pm 4	5 \pm 7	25 \pm 7

Tab. 9.13: Porenvolumen im gequollenen Zustand des AMPS, MBAA Polymers in Abhängigkeit der Polymerpartikelgröße und vom Lösungsmittel.

Partikelgrößen- verteilung (μm)	Porenvolumen (mL/g)				
	H ₂ O	MeOH	DMF	MeCN	CH ₂ Cl ₂
> 479	0,4 \pm 0,1	0,3 \pm 0	0,3 \pm 0	0,3 \pm 0,1	0,2 \pm 0,2
364-268	1,1 \pm 0,1	0,1 \pm 0	0	0	-
< 195	0,5 \pm 0	0,3 \pm 0,1	0,4 \pm 0,1	0,1 \pm 0	0,2 \pm 0

9.6 Ergänzung zum Kap. 5.3.1

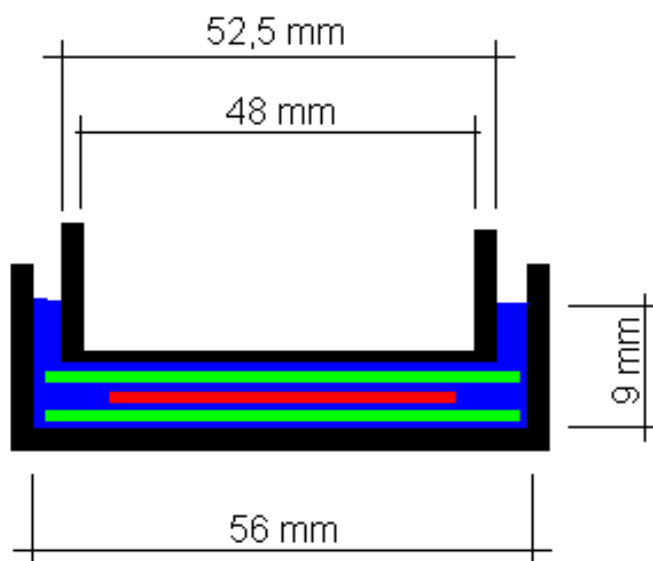


Abb. 9.2: Abmessungen des Reaktionsgefäßes für die Dünnschicht-MIP-Präparation.

9.7 Ergänzung zum Kap. 5.4.3



Abb. 9.3: Zubehör für die Festphasenextraktion mit Membranen. Oben: SPE-Filterhaltermodul, links: Membran, rechts: PE-Gewebesieb (Spacer).

9.8 Chemikalienliste

Lösungsmittel:

- Aceton, J.T. Baker, $\geq 99,5\%$
- Acetonitril, Fluka, $\geq 99,9\%$
- Dichlormethan, AppliChem, $\geq 99,5\%$
- N,N'-Dimethylformamid, Riedel-de-Haën, $\geq 99,9\%$
- n-Heptan, Acros, $\geq 99\%$
- n-Hexan, Merck, $\geq 99,0\%$
- Isooktan, Fluka, $\geq 99,5\%$
- Isopropanol, J.T. Baker, $\geq 99,5\%$
- Methanol, Prolabo VWR, $\geq 99,9\%$
- Tetrahydrofuran, Fluka, $\geq 99,8\%$

Funktionelle Monomere:

- 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, Fluka, $\geq 98\%$
- Itaconsäure, Aldrich, $\geq 99\%$
- Methacrylsäure, AppliChem, $\geq 99\%$

Vernetzer:

- Ethylenglycolbismethacrylat, Acros, $\geq 98\%$
- N,N'-Methylenbisacrylamid, Aldrich, $\geq 99\%$

Photoinitiatoren:

- Benzoinethylether, Aldrich Chemical Company, Inc., $\geq 99\%$
- Benzophenon, Fluka, $\geq 99\%$

Herbizide:

- Atrazin, Riedel-de-Haën, $\geq 99,2\%$
- Desmetryn, Riedel-de-Haën, $\geq 98,1\%$
- Simazin, Riedel-de-Haën, $\geq 99,9\%$

Sonstige Chemikalien:

- Dansylchlorid, Sigma, $\geq 95\%$
- d6-DMSO, Aldrich, $\geq 99,9\%$
- Glycin, Sigma, 95%
- Inhibitorentferner, Aldrich, CAS: 9003-70-7
- Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat, Merck, $\geq 99,0\%$
- Thioninacetat, Sigma, $\sim 90\%$
- Toluidinblau, Fluka

10 Poster, Vorträge und Veröffentlichungen

30/09 – 02/10/02	Vortrag	“Polydays 2002“, TU Berlin
08/10/02	Vortrag	“Elan 21“, Fachhochschule Gelsenkirchen, Abteilung Recklinghausen
18 – 20/03/03	Poster	“9. Aachener Membran Kolloquium“, RTWH Aachen
02 – 03/10/03	Vortrag	5th Meeting “Network Young Membranes“, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona Spanien
23/03/04	Poster	“Membranmaterialien – Anforderungen und Eigenschaften in den verschiedenen Anwendungen“, Dechema- Haus, Frankfurt am Main
28/09 – 01/10/04	Poster	“Euromembrane 2004“, TUHH Hamburg
03 – 04/12/04	Vortrag	“2nd Graduate Student Symposium on Molecular Imprinting“, Universität Dortmund

Veröffentlichungen:

M. Ulbricht, M. Belter, U. Langenhangen, F. Schneider, W. Weigel, Novel Molecularly Imprinted Polymer (MIP) Composite Membranes via Controlled Surface and Pore Functionalizations, *Desalination* **149** (2002) 293.

Substance-specific solid-phase extraction, *Project References Water Research in NRW, Germany* (2005) S. 56.

F. Schneider, S. Piletsky, E. Piletska, A. Guerreiro, M. Ulbricht, Comparison of thin-layer and bulk MIPs synthesized by photo-initiated in situ crosslinking polymerization from the same reaction mixtures, *J. Appl. Polym. Sci.* (2005), im Druck.

Persönliche Angaben

Name: Frank Schneider
Anschrift: Kirchstraße 7, 46569 Hünxe
Geburtsdatum: 27.03.1974
Geburtsort: Wesel
Familienstand: ledig

Schulbildung

08/80 – 06/84 Grundschole, Drevenack
08/84 – 05/90 Städt. Realschule Wesel Mitte
08/94 – 09/96 Fachoberschule für Technik, Dinslaken

Berufsausbildung/Beruf

09/90 – 01/94 Ausbildung, Chemielaborant, Thyssen Stahl AG,
Duisburg
02/94 – 07/94 Chemielaborant, Thyssen Stahl AG, Duisburg

Zivildienst

09/94 – 12/95 Arbeiterwohlfahrt, Wesel

Studium

10/96 – 04/01 Fachbereich Chemie, Universität GH Essen
05/01 – 01/02 Diplomarbeit (D II), Universität Duisburg-Essen
Abschluss: Diplom Chemiker

Promotion

02/02 – 02/05 Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter,
Lehrstuhl für Technische Chemie II,
Universität Duisburg-Essen
10/03 – 12/03 Forschungsaufenthalt, Cranfield University, Silsoe, GB
03/05 – 05/05 Fertigstellung der Dissertationsschrift

Seit 03/05 Chemiker, Membrana GmbH, Wuppertal